



**Universidade de  
Aveiro  
2011**

Departamento de Engenharia  
Cerâmica e do Vidro

**João Ricardo  
Santos Pereira**

**Materiais de Eléctrodo para  
Membranas de Separação de CO<sub>2</sub>**



**Universidade de  
Aveiro  
2011**

Departamento de Engenharia  
Cerâmica e do Vidro

**João Ricardo  
Santos Pereira**

## **Materiais de Eléctrodo para Membranas de Separação de CO<sub>2</sub>**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Materiais, realizada sob a orientação científica do Professor Doutor Fernando Manuel Bico Marques, Professor Catedrático do Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro, e do Doutor Filipe Miguel Henriques Lebre Ramos Figueiredo, Investigador Auxiliar do Centro de Investigação em Materiais Cerâmicos e Compósitos da Universidade de Aveiro.

## **O júri**

Presidente

**Professor Doutor Jorge Ribeiro Frade**

Professor Catedrático do Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da  
Universidade de Aveiro

Vogais

**Professor Doutor Fernando Manuel Bico Marques**

Professor Catedrático do Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da  
Universidade de Aveiro

**Professora Doutora Ana Maria de Oliveira Rocha Senos**

Professora Associada do Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da  
Universidade de Aveiro

**Professora Doutora Rosa Maria Magalhães Rego**

Professora Auxiliar do Departamento de Química da  
Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro

**Doutor Filipe Miguel Henriques Lebre Ramos Figueiredo**

Investigador Auxiliar do Centro de Investigação em Materiais Cerâmicos e Compósitos da  
Universidade de Aveiro

**Agradecimentos**

Agradeço a orientação prestada pelos Professor Doutor Fernando Manuel Bico Marques e Doutor Filipe Miguel H. Lebre Ramos Figueiredo, ao longo do trabalho.

Agradeço o apoio do Rajesh Surendran Nair para o desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço à Sónia Patrício, à Inês Rondão, à Liliana Oliveira e ao João Ramos pela motivação diária e pela excelente companhia.

Agradeço ainda a: Sofia Soares, Teresa Carvalho, Isabel Antunes, Ana Brandão, Daniel Macedo, Lúcia Villas Bôas, Alencar Milioli, Pâmela Milak, Vladislav Kolotygin, Aleksey Yaremchenko, Fernando Capela, Ana Maia e Marcelo Sousa, por de algum modo terem contribuído para a realização deste trabalho.

Finalizando, agradeço à minha família o apoio moral e o sacrifício subjacente à ajuda prestada.

**Palavras-chave**

Eléctrodos, membranas de separação de CO<sub>2</sub>, pilhas de combustível, espectroscopia de impedância

**Resumo**

Os sistemas de separação de CO<sub>2</sub> através de bombagem electroquímica revelam-se interessantes por permitirem a purificação de fluxos gasosos por transporte de CO<sub>2</sub> sob a forma de CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, através de membranas compósitas à base de um cerâmico (óxido de cério) e de uma mistura de carbonatos alcalinos (Li e Na). Estes dispositivos podem necessitar de materiais de eléctrodo com bom desempenho electroquímico e com maior estabilidade química do que os comercialmente disponíveis. O objectivo deste trabalho enquadra-se neste âmbito de pesquisa.

O estudo centra-se em dois conjuntos de materiais de eléctrodo, um normalmente utilizado em baterias de Li e uma segunda classe de materiais referenciados como eléctrodos para pilhas de combustível de óxido sólido.

Do primeiro conjunto, foram seleccionados e sintetizados por reacção no estado sólido os óxidos mistos LiCoO<sub>2</sub>, LiNiO<sub>2</sub>, LiMnO<sub>4</sub> e NaFeO<sub>2</sub>.

Do segundo conjunto, foram estudados pós comerciais de La<sub>0,7</sub>Sr<sub>0,3</sub>MnO<sub>3-δ</sub> (LaSM), La<sub>0,7</sub>Sr<sub>0,3</sub>CoO<sub>3-δ</sub> (LaSC), LaCoO<sub>3-δ</sub> (LaC) e La<sub>0,8</sub>Sr<sub>0,2</sub>Fe<sub>0,8</sub>Co<sub>0,2</sub>O<sub>3-δ</sub>, (LaSFC). Destes, apenas o LaC e o LaSFC não reagem com o material de electrólito, o que permitiu o seu estudo como eléctrodo.

Das técnicas de deposição de eléctrodos analisadas, nomeadamente pintura e co-prensagem unidireccional, a última demonstrou ser mais eficaz e, como tal, foi seleccionada para produzir células simétricas com eléctrodos à base de LaC e LaSFC. A consolidação mecânica e a adesão dos eléctrodos ao electrólito tornam necessária a adição de carbonatos, numa fracção volumica mínima de 15%, após optimização das condições de sinterização das células.

Estudos por espectroscopia de impedância sugerem a existência de contribuições resistivas associadas a reacções de transferência de carga e de difusão. Os eléctrodos compósitos de LaCoO<sub>3</sub> + carbonatos também revelaram o melhor desempenho electroquímico. Estes eléctrodos não são estáveis em condições moderadamente redutoras como as encontradas em atmosferas de CO<sub>2</sub>, o que pode impedir a sua utilização do lado permeável da membrana. Contudo, esta limitação pode ser ultrapassada através da mistura de O<sub>2</sub> na corrente de CO<sub>2</sub> a permear, com benefícios adicionais na redução da resistividade da membrana compósita. Os eléctrodos de LaSFC apresentam piores propriedades electrocatalíticas, mas são estáveis em atmosferas de CO<sub>2</sub>.

A adição aos eléctrodos compósitos de uma terceira fase à base de óxido de cério, semelhante à utilizada no electrólito, provoca uma degradação do seu comportamento. O desempenho destes eléctrodos cerâmicos é muito superior ao de eléctrodos de ouro em atmosferas de ar, CO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>.

**Keywords**

Electrodes, CO<sub>2</sub> separation membranes, fuel cells, impedance spectroscopy

**Abstract**

Promising carbon dioxide separation systems by electrochemical pumping of CO<sub>2</sub> as carbonate ion, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, are based on composite membranes consisting of a ceramic (cerium oxide) and a mixture of alkaline carbonates (Li and Na) phases. These devices may require electrode materials with good electrochemical performance and better chemical stability if compared to those available in the market. The objective of this work follows this research goal.

The study focuses on two sets of electrode materials, one normally used in Li-based batteries and the other referred to as electrodes for solid oxide fuel cells. The oxides LiCoO<sub>2</sub>, LiNiO<sub>2</sub>, LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and NaFeO<sub>2</sub>, selected as examples from the first set, were synthesized by solid state reaction.

From the second set, commercial powders of La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3-δ</sub> (LaSM), La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>CoO<sub>3-δ</sub> (LaSC), LaCoO<sub>3-δ</sub> (LaC) and La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub>, (LaSFC) were chosen. From these, only LaC and LaSFC do not react with the electrolyte material, allowing their study as electrode materials. Unidirectional co-pressing of electrode/electrolyte assemblies was demonstrated to be an effective technique to produce symmetrical cells with LaC and LaSFC based electrodes. The mechanical consolidation of the electrodes and their adhesion to the electrolyte implies the addition of a minimum of 15 vol.% of carbonates.

Studies of the electrode impedance suggest the existence of contributions associated to charge transfer reactions and diffusion. LaCoO<sub>3</sub>/carbonates composite electrodes also have the best electrochemical performance. However, LaC is not stable in reducing conditions like those found in CO<sub>2</sub> atmospheres, which can prevent its use in the permeable side of the membrane. This limitation can be overcome by adding O<sub>2</sub> to the permeate CO<sub>2</sub> flux, with the additional benefit of the reduction of the resistivity of the composite membrane.

The addition to the composite electrodes of a third component (a cerium oxide-based phase, similar to the one used as electrolyte), leads to a degradation of the electrode behavior. The LaSFC electrodes have higher impedance than LaC, but they are stable in the CO<sub>2</sub> atmosphere. The performance of both ceramic composite electrodes is much better than that of gold electrodes, in air, CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> atmospheres.

# Índice

<b>I. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
1. ENQUADRAMENTO GERAL .....	1
2. MEMBRANAS PARA SEPARAÇÃO DE CO <sub>2</sub> .....	3
2.1. MEMBRANAS POLIMÉRICAS .....	3
2.2. MEMBRANAS INORGÂNICAS POROSAS .....	4
2.3. MEMBRANAS COMPÓSITAS DE CARBONATOS FUNDIDOS E ELECTRÓLITOS CERÂMICOS .....	4
3. PILHAS DE COMBUSTÍVEL .....	6
3.1. PILHAS DE COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO .....	7
3.2. PILHAS DE COMBUSTÍVEL DE CARBONATOS FUNDIDOS .....	8
4. COMENTÁRIO FINAL .....	13
<b>II. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS .....</b>	<b>15</b>
1. PREPARAÇÃO DE MATERIAIS .....	15
2. TESTES DE REACTIVIDADE .....	17
3. PRODUÇÃO DE CÉLULAS SIMÉTRICAS .....	17
4. CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL .....	19
5. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA .....	20
5.1. PRINCÍPIOS DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA .....	20
5.2. SOBRE A ANÁLISE DOS ESPECTROS DE IMPEDÂNCIA .....	23
<b>III. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS .....</b>	<b>27</b>
1. SÍNTESE DE MATERIAIS DE ELÉCTRODO .....	27
2. REACTIVIDADE ELÉCTRODO/ELECTRÓLITO .....	31
3. ELÉCTRODOS COMPÓSITOS .....	33
3.1. IMPEDÂNCIA DE ELÉCTRODOS À BASE DE LaCOO <sub>3-δ</sub> .....	34
3.2. IMPEDÂNCIA DE ELÉCTRODOS À BASE DE La <sub>0,8</sub> Sr <sub>0,2</sub> Fe <sub>0,8</sub> Co <sub>0,2</sub> O <sub>3-δ</sub> .....	36
3.3. UM MODELO DE CIRCUITO EQUIVALENTE .....	38
3.4. MICROESTRUTURA .....	40
3.5. ANÁLISE COMPARADA DE ELÉCTRODOS COM LaCOO <sub>3-δ</sub> , La <sub>0,8</sub> Sr <sub>0,2</sub> Fe <sub>0,8</sub> Co <sub>0,2</sub> O <sub>3-δ</sub> E OURO .....	44
3.6. COMENTÁRIO FINAL .....	48
<b>IV. CONCLUSÃO .....</b>	<b>49</b>
<b>V. PROPOSTAS PARA DESENVOLVIMENTO FUTURO DO TRABALHO ...</b>	<b>50</b>
<b>VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>51</b>
<b>VII. ANEXOS .....</b>	<b>55</b>
1. SÍNTESE DE MATERIAIS DE ELÉCTRODO .....	55
2. IMPEDÂNCIA DE ELÉCTRODOS COMPÓSITOS .....	56
3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE VARRIMENTO E EEDRX .....	58





# Índice de Figuras

Figura 1 - Evolução da concentração de CO <sub>2</sub> , nos últimos 30 anos. Dados registados na (a) estação Zeppelinfjellet, situada na Noruega, a 474 m de altitude e (b) na Ilha Terceira, Portugal, a 40 m de altitude.[2] .....	1
Figura 2 - Categorização das técnicas de separação de CO <sub>2</sub> , adaptado de [4].....	2
Figura 3 - Representação esquemática de uma membrana de separação de CO <sub>2</sub> , por (A) conjugação de fluxos opostos de iões carbonato e óxido ou por (B) bombagem electroquímica de CO <sub>2</sub> . ....	5
Figura 4 - Esquema ilustrativo do modelo de reacções que ocorrem no ânodo de uma PCOS, adaptado de [13]. ....	7
Figura 5 - Fotografias da (a) prensa unidireccional P/O/Weber PW10 e do (b) molde cilíndrico de 1 cm de diâmetro. ....	16
Figura 6 - Diagrama de Argand de um circuito eléctrico equivalente genérico. ....	21
Figura 7 - Representação genérica de um espectro de impedância com as respostas ideais de cada zona da célula electroquímica, cujo comportamento é descrito pelos circuitos eléctricos equivalentes associados. ....	22
Figura 8 - Porta-amstras de alumina utilizado nas medidas de espectroscopia de impedância. ....	23
Figura 9 - Espectros de impedância obtidos em ar com eléctrodos de LaSFC60 e utilizando uma amplitude de 0,5 V às temperaturas de 480, 520 e 600 °C. O último espectro, obtido a 500 °C, evidencia o papel de sinais de amplitude variável (0,01, 0,05, 0,1 e 0,5 V) no comportamento (de eléctrodo) da amostra. ....	24
Figura 10 - Difractogramas de raios-X das misturas (A, A') Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +LC, (B, B') Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +LC e (C, C') NiO+LC, obtidos (A', B', C') antes e (A, B, C) após 180 minutos de moagem de alta energia: 1 - Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (ficha JCPDS nº 01-083-1454), 2 - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> tetragonal (ficha JCPDS nº 01-046-1131), 3 - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> cúbica (ficha JCPDS nº 01-004-0880), 4 - Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ficha JCPDS nº 01-073-1826), 5 - NiO (ficha JCPDS nº 01-089-7131). ....	27
Figura 11 - Difractogramas de raios-X de misturas calcinadas: (A) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + LC a 800 °C 10 h, (B) Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + LC a 550 °C 10 h, (C) NiO + LC a 800 °C 1 h, (D) NiO + LiOH a 800 °C 1 h, (E) Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + NC a 700 °C 1 h, e (F) Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + LC a 850 °C 2 h: 1 - Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (ficha JCPDS nº 01-087-0729), 2 - LiAlO <sub>2</sub> (ficha JCPDS nº 01-073-1338) 3 - Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ficha JCPDS nº 01-073-1286), 4 - LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (ficha JCPDS nº 01-070-3120), 5 - Li <sub>2</sub> Ni <sub>8</sub> O <sub>10</sub> (ficha JCPDS nº 01-023-0362), 6 - Li <sub>x</sub> Ni <sub>2-x</sub> O <sub>2</sub> (ficha JCPDS nº 01-081-0095), 7 - Li <sub>0,92</sub> Ni <sub>1,08</sub> O <sub>2</sub> (ficha JCPDS nº 01-070-7895), 8 - NaFeO <sub>2</sub> (ficha JCPDS nº 01-082-1495), 9 - αNaFeO <sub>2</sub> (ficha JCPDS nº 01-076-0600), 10 - NaO <sub>2</sub> (ficha JCPDS nº 01-089-5950), 11 - LiCoO <sub>2</sub> (ficha JCPDS nº 01-070-5466). ....	30
Figura 12 - Difractogramas de raios-X obtidos após os testes de reactividade de LaSM (A - 600 °C, A' - 650 °C), LaSC (B - 600 °C, B' - 650 °C) e LCo (C - 600 °C, C' - 650 °C), com um patamar isotérmico de 15 h para cada temperatura: 1 - Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /NaLiCO <sub>3</sub> (ficha JCPDS nº 01-072-3647/00-034-1193), 2 - La <sub>0,7</sub> Sr <sub>0,3</sub> MnO <sub>3</sub> (ficha JCPDS nº 01-072-8081), 3 - Li <sub>2</sub> MnO <sub>3</sub> (ficha JCPDS nº 01-073-0152), 4 - LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (ficha JCPDS nº 01-070-8342), 5 - SrCO <sub>3</sub> (ficha JCPDS nº 99-000-3543), 6 - La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ficha JCPDS nº 01-074-1144), 7 - La <sub>0,86</sub> Sr <sub>0,14</sub> CoO <sub>3</sub> (ficha JCPDS nº 01-072-7891), 8 - La <sub>2</sub> Li <sub>0,5</sub> Co <sub>0,5</sub> O <sub>4</sub> (ficha JCPDS nº 01-083-1842), 9 - LiCoO <sub>2</sub> (ficha JCPDS nº 01-076-3172). As setas apontam para um pico de uma fase não identificada. ....	31

Figura 13 - Difractogramas de raios-X obtidos após os ensaios de reactividade de LaSFC (A - 600 °C, A' - 650 °C) e LaC (B - 600 °C, B' - 650 °C), com um patamar isotérmico de 15 h para cada temperatura. As fases identificadas correspondem aos números: 1 - $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ (ficha JCPDS nº 01-089-1268), 2 - $\text{LiNaCO}_3$ (ficha JCPDS nº 01-084-2168), 3 - $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (ficha JCPDS nº 99-000-2592), 4 - $\text{LaCoO}_3$ (ficha JCPDS nº 01-084-0848).....	32
Figura 14 - Espectros de impedância obtidos em $\text{CO}_2$ com os eléctrodos LaC40 e LaC60 às temperaturas de 480, 520 e 600 °C. ....	34
Figura 15 - Espectros de impedância electroquímica obtidos com células simétricas de LaC40 às temperaturas de 520 (A) e 600 °C (B), em atmosferas de $\text{O}_2$ , $\text{CO}_2$ , árgon, e ar. ....	35
Figura 16 - Espectros de impedância electroquímica das células simétricas de composições LaC40, LaC40CGO10 e LC40CGO20 à temperatura de 520 °C, em $\text{CO}_2$ . ....	36
Figura 17 - Espectros de impedância electroquímica das células simétricas de composições LaSFC40 e LaSFC60 às temperaturas de 520 e 600 °C, em $\text{CO}_2$ . ....	37
Figura 18 - Espectros de impedância electroquímica de LaSFC60 à temperatura de 600 °C, em atmosferas de $\text{O}_2$ , $\text{CO}_2$ , árgon e ar. ....	38
Figura 19 - Circuito equivalente utilizado para obter estimativas das resistências de transferência de carga ( $R_{tc}$ ) e do electrólito ( $R_{ele}$ ). Nos ajustes, a resistência da difusão ( $R_{dif}$ ) foi aproximada a um valor infinito ( $1 \times 10^{20} \Omega$ ). ....	39
Figura 20 - Fotomicrografia da secção transversal das células simétricas de (A) LaSFC60 e (B) LaC60.....	40
Figura 21 - Fotomicrografias obtidas por MEV da interface electrólito-eléctrodo das secções transversais das células simétricas com eléctrodos de (A) LaC40, (B) LaSFC40, (C e E) LaC60 e (D e F) LaSFC60. ....	41
Figura 22 - Mapas da distribuição dos elementos obtidos por EEDRX nas interfaces electrólito-eléctrodo da célula de eléctrodos de LaC60. As linhas tracejadas assinalam uma referência. ....	42
Figura 23 - Mapas da distribuição dos elementos obtidos por EEDRX nas interfaces electrólito-eléctrodo das células de eléctrodos de LaC40CGO10. As linhas tracejadas assinalam uma referência. ....	43
Figura 24 - Mapas da distribuição dos elementos obtidos por EEDRX nas interfaces electrólito-eléctrodo das células de eléctrodos de LaC40CGO20. As linhas tracejadas assinalam uma referência. ....	43
Figura 25 - Mapas da distribuição dos elementos obtidos por EEDRX nas interfaces electrólito-eléctrodo das células de eléctrodos de LaSFC60. As linhas tracejadas assinalam uma referência. ....	44
Figura 26 – Comparação dos espectros de impedância obtidos a 580 °C das células simétricas de ( $\square$ ) LaC60, ( $\circ$ ) LaSFC60 e ( $\triangle$ ) Au, em atmosferas de $\text{CO}_2$ , ar e $\text{O}_2$ . ....	46
Figura 27 - Difractogramas de raios-X das misturas de precursores: (A) $\text{NiO}+\text{LC}$ , (B) $\text{Mn}_2\text{O}_3+\text{LC}$ e (C) $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{LC}$ , obtidos após 30, 90 e 180 minutos de moagem de alta energia. Fases identificadas na Figura 10. ....	55
Figura 28 - Espectros de impedância, obtidos a 600 °C, a partir das células de eléctrodos de LaC40 e LaSFC40, em atmosferas de ar, $\text{O}_2$ e $\text{CO}_2$ . ....	56
Figura 29 - Espectros de impedância das células simétricas de ( $\square$ ) LaC40, ( $\circ$ ) LaSFC40 e ( $\triangle$ ) Au, à temperatura de 580 °C em ar. ....	57

Figura 30 - Espectros de impedância das células simétricas de (□) LaC40, (○) LaSFC40 e (△) Au, à temperatura de 580 °C em CO <sub>2</sub> . .....	57
Figura 31 - Espectros de impedância das células simétricas de (□) LaC40, (○) LaSFC40 e (△) Au, à temperatura de 580 °C em O <sub>2</sub> . .....	57
Figura 32 - Fotomicrografias da secção transversal de uma célula de LaC40. A linha tracejada em (B) identifica a interface entre o eléctrodo (cima) e o electrólito (baixo). .....	58
Figura 33 - Fotomicrografias da secção transversal de uma célula de LaSFC40. Na imagem (B) a interface é denotada pela linha tracejada (eléctrodo em cima). .....	58
Figura 34 - Fotomicrografias da secção transversal de uma célula de LaC40CGO10. O electrólito está por baixo da linha tracejada. ....	58
Figura 35 - Fotomicrografias da (A) secção transversal de uma célula de LaC40CGO20, mostrando-se em (B) o electrólito e em (C) o eléctrodo. ....	59



# Índice de Tabelas

Tabela 1 – Lista dos materiais estudados, incluindo o método de síntese. ....	15
Tabela 2 - Resumo das composições de eléctrodo elaboradas e das técnicas de deposição adoptadas. Composições dos compósitos expressas em fracções ponderais e razões molares de NC/LC.....	18
Tabela 3 - Resumo das condições de calcinação de cada mistura de precursores associada às fases identificadas por DRX. Os resultados acentuados a negrito correspondem aos difractogramas apresentados na Figura 11.....	28
Tabela 4 - Sumário das composições de eléctrodo, respectivos acrónimos e condições de sinterização nas células simétricas (fracções ponderais).....	33
Tabela 5 - Parâmetros de ajuste do circuito equivalente da Figura 19 aos espectros de impedância electroquímica. A resistência da difusão ( $R_{dif}$ ) tende para valores infinitos ( $1 \times 10^{20} \Omega$ ) em todos os casos.....	39



# Lista de Símbolos e Abreviaturas

AM - Activação Mecânica

AMP - 2-amino-2-metil-1-propanol

C - Capacidade

$C_{el}$  - Capacidade do eléctrodo

$C_{fg}$  - Capacidade da fronteira de grão

$C_g$  - Capacidade do grão

CGO -  $Ce_{1-x}Gd_xO_2$

CLC - Combustão Química Cíclica (do inglês “*Chemical Looping Combustion*”)

CSO -  $Ce_{1-x}Sm_xO_2$

DEA - Dietanolamina

DRX - Difracção de Raios-X

EEDRX - Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X

EFC - Elemento de Fase Constante

$EFC_{dif}$  - Elemento de Fase Constante de difusão

$EFC_{tc}$  - Elemento de Fase Constante de transferência de carga

GE - Grupo Espacial

I - Intensidade de corrente

$I_o$  - Amplitude de corrente

JCPDS - *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*

L - Indutância

LA -  $LiAlO_2$

LaC -  $LaCoO_{3-\delta}$

LaSC -  $La_{0,84}Sr_{0,16}CoO_{3-\delta}$

LaSFC -  $La_{0,8}Sr_{0,2}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$

LaSM -  $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_{3-\delta}$ ,  $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$

LC -  $Li_2CO_3$

LCo -  $LiCoO_2$

LM -  $LiMn_2O_4$

LN -  $LiNiO_2$

MEA - Monoetalamina

MEV - Microscopia Electrónica de Varrimento

NC -  $Na_2CO_3$

NF -  $NaFeO_2$

OCDE - Organização para a Cooperação e o Desenvolvimento Económico

$n_{tc}$  - Expoente do elemento de fase constante de transferência de carga

$n_{\text{dif}}$  - Expoente do elemento de fase constante de difusão  
 PCA - Pilhas de Combustível Alcalinas  
 PCAF - Pilhas de Combustível de Ácido Fosfórico  
 PCCC - Pilhas de Combustível Compósitas de Carbonatos  
 PCCF - Pilhas de Combustível de Carbonatos Fundidos  
 PCMP - Pilhas de Combustível de Membrana de Troca Protónica  
 PCOS - Pilhas de Combustível de Óxidos Sólidos  
 PFAP - Polifluoralcoxifosfazeno  
 $p_{\text{O}_2}$  - Pressão parcial de  $\text{O}_2$   
 $p_{\text{CO}_2}$  - Pressão parcial de  $\text{CO}_2$   
 $R$  - Resistência  
 $R_{\text{dif}}$  - Resistência de difusão  
 $R_{\text{el}}$  - Resistência do eléctrodo  
 $R_{\text{ele}}$  - Resistência do electrólito  
 $R_{\text{fg}}$  - Resistência da fronteira de grão  
 $R_{\text{g}}$  - Resistência do grão  
 $R_{\text{t}}$  - Resistência total  
 $R_{\text{tc}}$  - Resistência de transferência de carga  
 RES - Reacção no Estado Sólido  
 SC-C - Síntese por Combustão - Comercial  
 $\text{ScSY} - (\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x$   
 $t$  - Tempo  
 $Q_{\text{tc}}$  - Pseudocapacidade do elemento de fase constante de transferência de carga  
 $Q_{\text{dif}}$  - Pseudocapacidade do elemento de fase constante de difusão  
 $u.a.$  - Unidades arbitrárias  
 $V$  - Diferença de potencial  
 $V_o$  - Amplitude de sinal (diferença de potencial)  
 $\text{YSZ} - (\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$   
 $Z$  - Impedância  
 $Z'$  - Componente real da impedância  
 $Z''$  - Componente imaginária da impedância  
 $10\text{CGO} - \text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$   
 $\phi$  - Desfasamento  
 $\omega$  - Frequência  
 $\omega_o$  - Frequência de relaxação



# Preâmbulo

A separação de CO<sub>2</sub> de fluxos gasosos resultantes do uso de combustíveis fósseis parece ser a única alternativa eficaz para que a curto e médio prazo se assegure a redução de emissões sem rotura no modelo de produção e consumo energético. Uma das soluções tecnológicas mais promissoras envolve o uso de membranas inorgânicas compósitas, que promovem a separação selectiva por via electroquímica. Estas membranas compósitas, aqui adoptadas como referência, utilizam carbonatos alcalinos fundidos e uma fase cerâmica condutora de iões óxido, solução com alguma afinidade com duas famílias bem conhecidas de pilhas de combustível (de carbonatos fundidos e de óxidos sólidos).

Diferentes configurações de membranas requerem ou poderão beneficiar do uso de eléctrodos. O objectivo do presente trabalho centra-se exactamente na selecção e avaliação de materiais de eléctrodo e técnicas de deposição compatíveis com estes electrólitos compósitos. Este tema envolve alguma complexidade já que a natureza compósita do electrólito implica a coexistência de mais do que uma reacção de eléctrodo e diferentes espécies iónicas, exigência agravada pelo carácter fortemente corrosivo dos carbonatos alcalinos.

Na linha do muito pouco trabalho feito sobre este tema a nível internacional, optou-se desde o início pela solução eléctrodo compósito. Esta solução permite ensaiar combinações de propriedades/materiais, tendo as vantagens daí decorrentes, mas também a incontornável necessidade de garantir a compatibilidade física e química entre as fases seleccionadas. Perante a informação disponível na literatura sobre outros sistemas de conversão de energia e as exigências associadas ao carácter corrosivo dos carbonatos fundidos, optou-se pela exploração de diferentes materiais de eléctrodo com potencial estabilidade química neste meio (derivados dos eléctrodos das baterias de Li), e ainda de materiais cerâmicos com elevada condutividade electrónica (conhecidos das pilhas de combustível de alta temperatura). O carácter pioneiro deste trabalho envolveu a adopção duma lista inicial bastante longa de materiais a ensaiar, na convicção de que dificuldades previsíveis conduziriam à selecção de somente alguns. Também as restrições de tempo exigiriam em qualquer caso uma escolha criteriosa. Procurou-se ainda assegurar que todas as operações de síntese de materiais e processamento de células fossem facilmente adaptáveis a uma escala industrial, fugindo do carácter exótico de algumas técnicas com indiscutível eficácia mas elevado custo.

Esta nota de enquadramento explica de algum modo a estrutura desta tese. Num capítulo introdutório faz-se referência aos tipos de membranas para separação de CO<sub>2</sub>, desenvolvendo-se em seguida a análise das características e limitações dos sistemas mais próximos dos aqui considerados. Destacam-se as pilhas de carbonatos fundidos, pela especificidade de alguns dos materiais usados. Detalha-se o percurso complexo envolvido na procura de materiais de eléctrodo para este tipo de sistemas, incluindo excursões composicionais, revestimentos e alterações do próprio electrólito.

No segundo capítulo, sobre procedimento experimental, faz-se uma breve apresentação das rotinas de preparação e caracterização de materiais, destacando-se neste último caso o uso dado à espectroscopia de impedância, como principal técnica de caracterização usada neste trabalho.

No terceiro capítulo procede-se à apresentação e discussão dos principais resultados obtidos. A abordagem escolhida passou pela realização em paralelo de

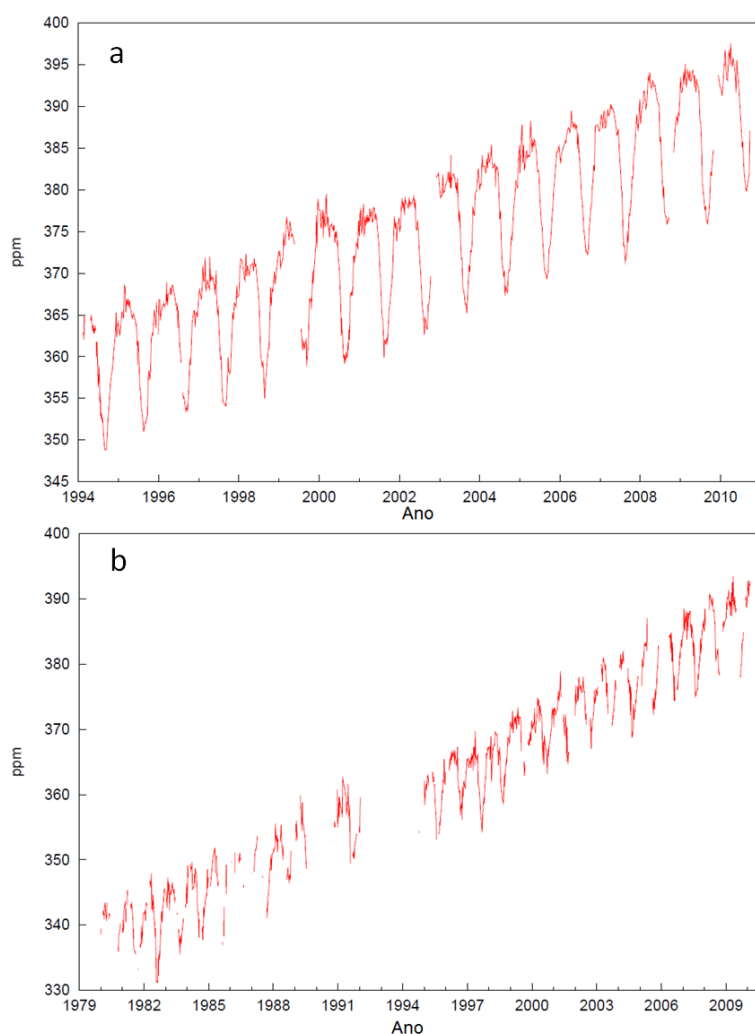
ensaios de síntese e reactividade de materiais de eléctrodo (com o electrólito), actividade descontinuada quando da identificação de materiais com potencial para aplicação como eléctrodos. A partir deste momento a actividade centrou-se na identificação de condições eficazes de deposição para posterior caracterização. A componente de caracterização de materiais de eléctrodo por espectroscopia de impedância, incluindo a exploração de efeitos composicionais e de condições de operação (temperatura e atmosfera), é analisada em termos predominantemente qualitativos, atendendo às limitações experimentais, embora se apresente uma metodologia de análise quantitativa com base na proposta de um circuito equivalente cuja validade foi testada. Procura-se ainda explicar alguns resultados experimentais com base nas características microestruturais dos eléctrodos ensaiados. A análise química complementar desta observação permitiu identificar características merecedoras de referência. Conclui-se este capítulo com uma análise comparativa dos materiais cerâmicos seleccionados com o ouro, que pode ser considerado modelo neste tipo de trabalhos, pela sua elevada condutividade eléctrica e estabilidade química. Saliencia-se a este propósito o excelente comportamento relativo dos materiais ensaiados nesta tese, constatação particularmente grata face à complexidade dos sistemas em estudo.

A tese termina com a apresentação de conclusões e propostas de trabalho futuro, complementadas com a lista de referências bibliográficas e alguma informação suplementar remetida para anexo, por não revelar características distintas da analisada no corpo principal da tese.

# I. Introdução

## 1. Enquadramento geral

As necessidades energéticas mundiais apresentam uma tendência para continuar a aumentar, estimuladas pelos crescimentos económico e demográfico dos países em desenvolvimento. Apesar da produção de energia em centrais nucleares apresentar um aumento nos últimos 30 anos,[1] e da diminuição da procura de combustíveis fósseis causada pela instabilidade dos mercados internacionais, o consumo de combustíveis fósseis continua a níveis que não permitem que o planeta absorva o dióxido de carbono resultante da sua combustão, como é possível constatar analisando a Figura 1.



**Figura 1 - Evolução da concentração de CO<sub>2</sub>, nos últimos 30 anos. Dados registados na (a) estação Zeppelinfjellet, situada na Noruega, a 474 m de altitude e (b) na Ilha Terceira, Portugal, a 40 m de altitude.[2]**

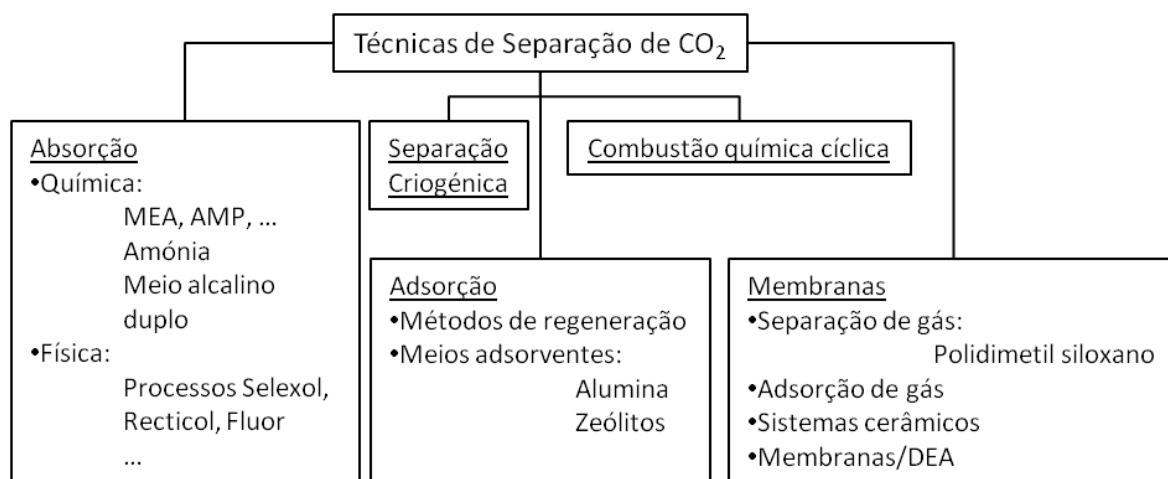
A concentração de dióxido de carbono na atmosfera tem consequências em termos das (não-consensuais) alterações climáticas. Quando presente em elevadas concentrações possui efeitos tóxicos para diferentes formas de vida. A redução da

concentração deste gás na atmosfera pode ser alcançada através da redução no consumo de energia, da redução das emissões de CO<sub>2</sub> e da sequestração de CO<sub>2</sub>. A primeira opção requer que a energia seja usada com maior eficiência, o que abrange a adopção de práticas comuns de poupança energética. A segunda opção implica a substituição das fontes de energia associadas aos combustíveis fósseis, por fontes renováveis, como a energia solar e eólica ou a adopção de vectores energéticos sustentáveis, dos quais o melhor exemplo é o hidrogénio. Este processo de transição requer um investimento financeiro elevado e a reestruturação a longo prazo das infra-estruturas da maioria dos sectores de actividade económica. A terceira opção envolve o desenvolvimento ou optimização de tecnologias de captura e armazenamento de CO<sub>2</sub>. [3]

Considerando que é necessário o desenvolvimento de soluções de curto e médio prazo que conduzam à redução da concentração do CO<sub>2</sub> na atmosfera, as tecnologias de captura de CO<sub>2</sub> são candidatas de elevado interesse por exibirem um grau de aplicabilidade elevado num curto período de tempo. É neste contexto que este trabalho foi desenvolvido.

A utilização de combustíveis fósseis domina o sector da produção energética, levando a que as tecnologias de captura de CO<sub>2</sub> desenvolvidas sejam, na sua maioria, para aplicação em centrais termoeléctricas. As principais tecnologias para captura de CO<sub>2</sub> são a pós-combustão, a descarbonatação em pré-combustão, e a combustão em meio oxidante. No primeiro caso a separação ocorre após a combustão, em processos de fim de linha. No segundo caso, o combustível reage com oxigénio ou ar, dando origem a uma mistura de hidrogénio e monóxido de carbono. Posteriormente esta mistura reage com vapor de água para dar origem a dióxido de carbono e hidrogénio, sendo estes compostos separados para usar o último como combustível. No terceiro caso a combustão ocorre numa atmosfera rica em O<sub>2</sub>. Os gases de exaustão apresentam uma elevada concentração de CO<sub>2</sub> (80%) facilitando a sua separação. [3]

Foram desenvolvidas diversas técnicas de separação e captura de CO<sub>2</sub>, as quais se apresentam categorizadas no esquema da Figura 2.



**Figura 2 - Categorização das técnicas de separação de CO<sub>2</sub>, adaptado de [4].**

A tecnologia de absorção química é usada quando a pressão parcial de CO<sub>2</sub> nos fluxos gasosos é moderada ou reduzida. A natureza acídica do CO<sub>2</sub> permite que este seja

tratado através de reacções de neutralização ácido-base, usando solventes básicos. Estas reacções produzem compostos intermédios que possuem ligações fracas, que podem ser quebradas facilmente por aplicação de calor permitindo a regeneração do solvente e produzindo uma corrente de CO<sub>2</sub> puro.

A adsorção pode ocorrer com base em interacções químicas ou físicas, de modo a que uma determinada substância gasosa se ligue a um sólido. A remoção de CO<sub>2</sub> do fluxo gasoso para o adsorvente ocorre de forma selectiva e é seguida de regeneração. Este processo apresenta várias possibilidades de execução: redução da pressão, aumento da temperatura, passagem de corrente eléctrica através do adsorvente, lavagem e processos híbridos.

A técnica de separação criogénica de CO<sub>2</sub> permite a purificação de misturas gasosas por condensação fraccionada e destilação a baixa temperatura. Esta técnica é utilizada em fluxos com uma pureza superior a 90%, permitindo obter CO<sub>2</sub> líquido, cujo transporte se torna facilitado.

A técnica de combustão química cíclica (*CLC – chemical looping combustion*) divide a combustão em duas etapas que ocorrem em reactores separados, de ar e combustível. Entre as duas câmaras de reacção circula um transportador de oxigénio, que é oxidado por oxigénio no primeiro e reduzido pelo combustível no segundo reactor, originando CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O.[3]

A técnica de separação de CO<sub>2</sub> à qual se vai atribuir mais relevância é a separação por membranas.

## 2. Membranas para separação de CO<sub>2</sub>

As membranas de separação de CO<sub>2</sub> são dispositivos semi-permeáveis que permitem a separação selectiva de substâncias, através de vários mecanismos, de modo a gerar um fluxo gasoso de uma espécie específica. Estas membranas podem ser de natureza orgânica ou inorgânica e de reduzida ou elevada porosidade. As principais características que determinam a eficiência das membranas são a permeabilidade e a selectividade. A permeabilidade define o fluxo de uma espécie específica através da membrana, enquanto que a selectividade mede a preferência da membrana relativamente à passagem dessa espécie.[3]

### 2.1. Membranas poliméricas

As membranas de natureza polimérica são caracterizadas principalmente por mecanismos de separação como a solução-difusão e a difusão de Knudsen. O primeiro caso verifica-se em membranas poliméricas que operam a temperaturas superiores à de transição vítrea, por permitir que as cadeias poliméricas se reorganizem em períodos de tempo relativamente curtos. Portanto, a espécie a separar solubiliza-se na membrana e é transportada através desta até à superfície oposta onde é libertada.[3]

No segundo caso, a difusão da espécie a separar ocorre entre os espaços vazios das cadeias moleculares da membrana polimérica, que se encontra abaixo da temperatura de transição vítrea, promovendo uma eficiência reduzida no empacotamento

das cadeias poliméricas, o que por sua vez, conduz à formação de micro poros por onde circula a espécie gasosa.[5]

As membranas com elevada permeabilidade tendem a apresentar reduzida selectividade, verificando-se também o recíproco. Com o objectivo de melhorar a selectividade das membranas de CO<sub>2</sub>, mantendo elevada permeabilidade são possíveis duas abordagens: alterar a composição do polímero, visando o aumento da solubilidade do CO<sub>2</sub> no mesmo, e modificar o empacotamento das cadeias poliméricas, promovendo a difusão da espécie em causa. São exemplos as membranas poliméricas de poliimida e polifluoralcoixifosfazeno (PFAP), as quais apresentam elevada permeabilidade e selectividade.[3]

## **2.2. Membranas inorgânicas porosas**

As membranas de natureza inorgânica apresentam como principal mecanismo de separação a peneiração molecular, que consiste na separação de espécies gasosas por diferenciação dos diâmetros cinéticos. Este tipo de membranas possui porosidade controlada, de modo a que só as espécies com diâmetro cinético inferior ao dos poros atravessam a membrana, actuando como um peneiro.[3]

As membranas com porosidade reduzida são aplicadas à separação de hidrogénio, cujo transporte é efectuado através de ligas de paládio. As membranas porosas são aplicadas em suportes cerâmicos ou metálicos, no intuito de fortalecer a sua integridade estrutural. A superfície destas membranas pode ser modificada ligando grupos funcionais de elevada afinidade ao CO<sub>2</sub>, aumentando o seu desempenho.[3]

Este grupo de membranas é composto por membranas zeolíticas e de dióxido de silício. As primeiras possuem poros com tamanho uniforme. No caso da separação de CO<sub>2</sub> são usadas membranas com poros de diâmetro de 0,41 nm ou 0,38 nm (Zeolite T e SAPO-34, respectivamente), por possuírem elevada selectividade. As membranas de dióxido de silício amorfo apresentam velocidades de difusão e selectividades reduzidas, pelo que se desenvolveram estudos para melhorar estas características. Para tal, recorreu-se à deposição química em fase de vapor e a métodos sol-gel, com a segunda a demonstrar melhor controlo da porosidade e homogeneidade da camada formada e relativamente elevada permeabilidade, porque a espessura da mesma é reduzida (50-200 nm).[3]

A grande desvantagem destes dispositivos é a redução da permeabilidade quando operam a temperaturas elevadas. Nestas condições a selectividade diminui e a absorção é quase nula, deste modo a permeabilidade passa a ser controlada por processos de difusão.[3]

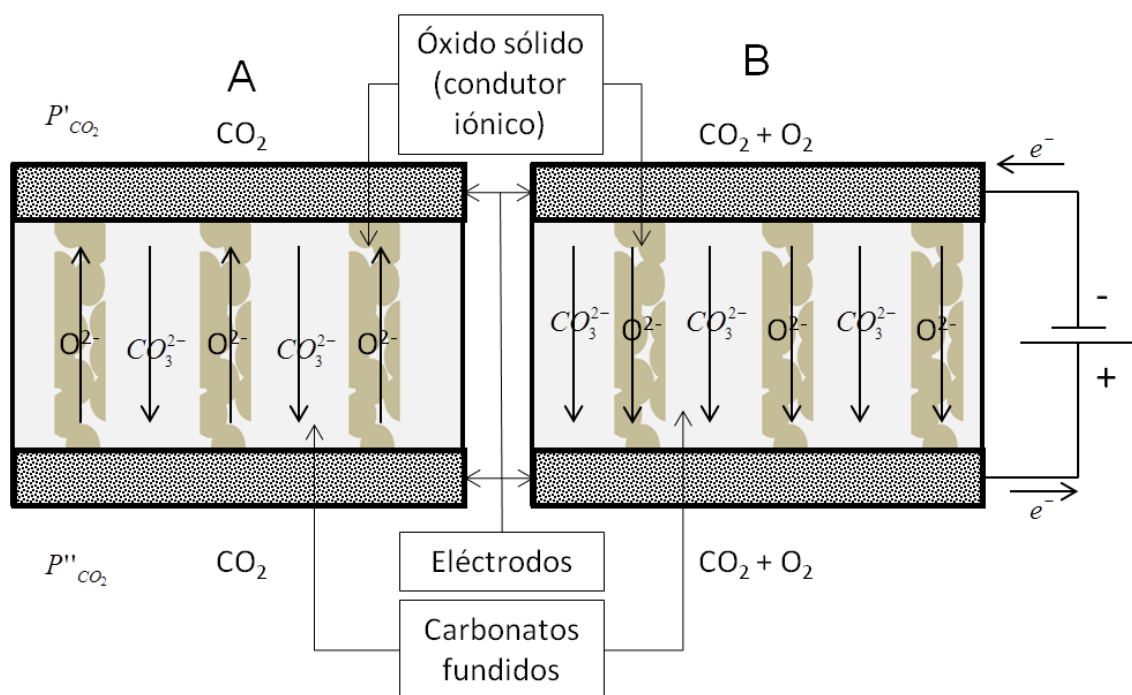
## **2.3. Membranas compósitas de carbonatos fundidos e electrólitos cerâmicos**

De forma a contornar as limitações inerentes às principais membranas de separação de CO<sub>2</sub>, optou-se por uma abordagem alternativa, na qual é combinado o conceito de membrana com a tecnologia das pilhas de combustível. O conceito desenvolveu-se em 1982 para ser aplicado em voos espaciais tripulados. A separação do

CO<sub>2</sub> ocorre por bombagem electroquímica permitindo a purificação de fluxos gasosos que apresentem concentrações de CO<sub>2</sub> reduzidas.[6]

As vantagens de utilizar esta tecnologia no contexto da separação de CO<sub>2</sub> são o vasto conhecimento adquirido na área das pilhas de combustível, uma selectividade de quase 100% em relação ao CO<sub>2</sub>, uma elevada eficácia atendendo à condutividade do electrólito (1 S cm<sup>-1</sup>) mesmo a 600 °C, e um custo financeiro reduzido. No entanto, as pilhas de combustível de carbonatos fundidos apresentam algumas limitações motivadoras de investigação e desenvolvimento. Destas, destaca-se a natureza corrosiva dos carbonatos que dificultam o seu manuseamento e provocam a degradação dos materiais que os envolvem e dos eléctrodos, mesmo a temperaturas moderadas.[4]

Embora alguns modelos de membrana de separação de CO<sub>2</sub> não exijam o recurso a eléctrodos, por funcionarem numa lógica de contra-corrente de fluxos de iões carbonato e óxido, admite-se que a presença destes poderá permitir a deslocalização das reacções e o aumento da área efectiva da reacção superficial global, melhorando assim a eficiência destes dispositivos. Além disso, como foi dito, há membranas que asseguram a remoção de CO<sub>2</sub> por simples bombagem electroquímica, circunstância que exigirá novamente a utilização de eléctrodos, solução tanto mais importante quanto menor a concentração de dióxido de carbono a remover (Figura 3).



**Figura 3 - Representação esquemática de uma membrana de separação de CO<sub>2</sub>, por (A) conjugação de fluxos opostos de iões carbonato e óxido ou por (B) bombagem electroquímica de CO<sub>2</sub>.**

O desenvolvimento deste trabalho irá assim explorar materiais derivados de eléctrodos convencionais de diversos sistemas electroquímicos de conversão de energia, em particular de pilhas de combustível. De entre estes sistemas, pela sua semelhança com a composição das membranas de separação de CO<sub>2</sub> em análise, será dada

particular atenção aos casos das Pilhas de Combustível de Carbonatos Fundidos e das Pilhas de Combustível de Óxido Sólido.

### 3. Pilhas de combustível

Existe um elevado interesse pelas pilhas de combustível devido ao seu elevado rendimento e flexibilidade de aplicação. As pilhas de combustível são constituídas por dois eléctrodos, ânodo (negativo) e cátodo (positivo), intercalados por um electrólito.

A sua classificação é frequentemente efectuada com base na natureza do electrólito utilizado: pilhas de combustível de membrana de permuta protónica (PCMPP), alcalinas (PCA), de ácido fosfórico (PCAF), de carbonatos fundidos (PCCF) e de óxidos sólidos (PCOS).

O electrólito das PCMPP é normalmente um polímero fluorado que permite a passagem de protões e bloqueia a passagem de electrões. Estas pilhas são alimentadas a  $H_2$ , o qual se dissocia em protões e electrões, no ânodo. Os primeiros atravessam a membrana até ao cátodo, enquanto que os electrões são transportados por um circuito externo. No cátodo o oxigénio associa-se aos protões e electrões formando água. Estas pilhas apresentam temperaturas típicas de operação entre 50 e 90 °C. Apesar da sua maturidade, ainda possuem algumas limitações. O material de electrólito está sujeito a envenenamento na presença de impurezas provenientes dos combustíveis, nomeadamente CO, ou da dissolução de iões metálicos, conduzindo a um decréscimo do desempenho. O catalisador frequentemente usado nestas pilhas é a platina o que é economicamente desvantajoso.[3,9]

As PCAF apresentam como electrólito ácido fosfórico e eléctrodos porosos de carbono, incluindo um catalisador à base de platina. Estas pilhas são desenvolvidas principalmente para aplicação como sistemas de geração estacionária de energia. Como são constituídas por  $H_3PO_4$ , não são apropriadas para alimentação de dispositivos portáteis. A generalidade deste tipo de pilhas de combustível opera entre a temperatura ambiente e os 200 °C, pelo que os catalisadores são susceptíveis ao envenenamento por CO. O aumento da temperatura de operação das PCAF permite obter as seguintes vantagens: maior tolerância ao envenenamento por CO, aumento da cinética das reacções, evita-se a inundação do cátodo, e o sistema torna-se mais eficiente já que deixam de ser necessárias unidades de gestão de água.[10]

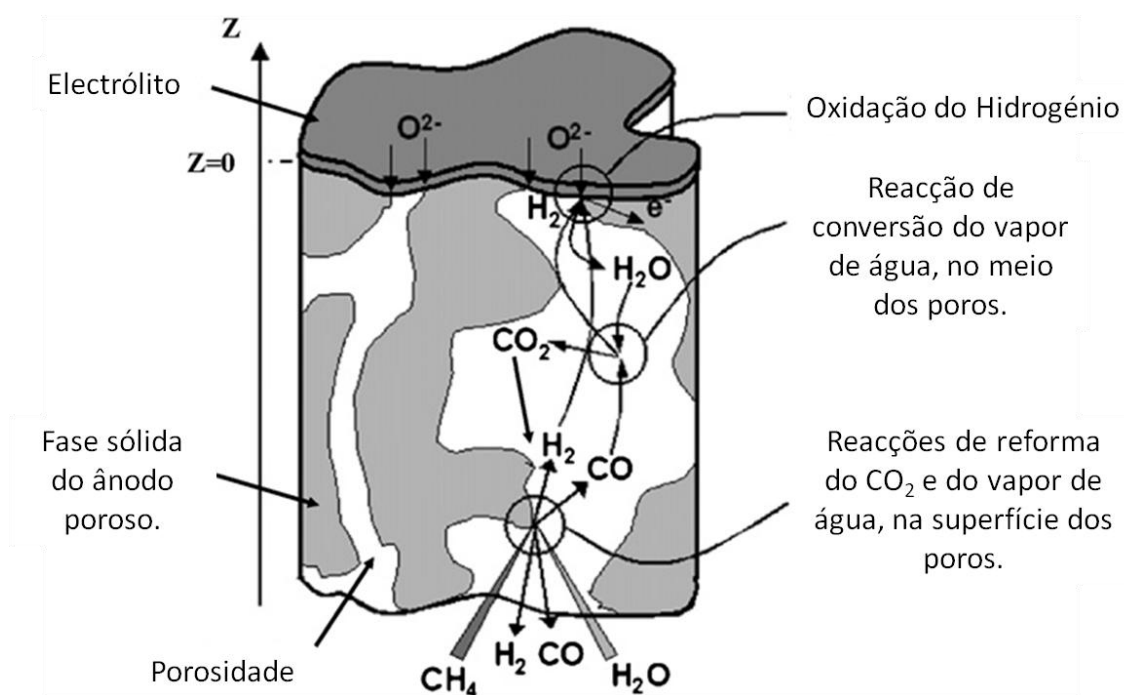
As PCA convertem directamente a energia química da oxidação do hidrogénio em corrente eléctrica. O electrólito é de hidróxido de potássio (KOH). O  $H_2$  combina-se com iões hidroxilo no ânodo com formação de água e libertação de electrões. Os electrões são transferidos através de um circuito externo até ao cátodo, onde o oxigénio reage com a água formando grupos hidroxilo. A temperatura de operação destas pilhas pode atingir os 70 °C, sendo a cinética das reacções superior à de qualquer solução ácida. A elevada eficiência eléctrica permite que a quantidade de catalisadores à base de platina seja reduzida, favorecendo economicamente a sua construção. As desvantagens incluem uma elevada sensibilidade ao  $CO_2$  e a necessidade de controlo da quantidade de solução na pilha/célula. O KOH reage com o  $CO_2$  formando precipitados de  $K_2CO_3$ . A quantidade de solução na pilha deve ser controlada de modo a evitar a secagem ou a inundação dos eléctrodos, ambas com efeitos negativos no desempenho da pilha.[11]



### 3.1. Pilhas de Combustível de Óxido Sólido

As PCOS convencionais são compostas por dois eléctrodos e um electrólito denso de zircónia estabilizada com ítria (YSZ). Os materiais de eléctrodo tipicamente aplicados são o Ni/YSZ para o ânodo e materiais com estrutura tipo perovskite, como por exemplo La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (LaSM), ou outros cerâmicos, para cátodo.[12,13] As principais vantagens das PCOS são a elevada eficiência e a elevada tolerância a impurezas presentes nos combustíveis, possuindo a capacidade de operar em atmosferas compostas por H<sub>2</sub>, CO e CH<sub>4</sub>. No ânodo há a possibilidade de ocorrer a reforma directa do CH<sub>4</sub>, eliminando a necessidade de unidades adjacentes para o efeito o que reduz o custo.[13]

Estas pilhas operam no intervalo de temperaturas de 800 °C a 1000 °C, no qual o electrólito apresenta elevada condutividade iónica para O<sup>2-</sup>. Numa PCOS, depois de ser reduzido no cátodo, o oxigénio é transportado através do electrólito até ao ânodo onde reage com H<sub>2</sub> formando H<sub>2</sub>O, como se ilustra na Figura 4. Nos poros do ânodo a água reage com CO, formando CO<sub>2</sub>, e na superfície dos mesmos reage com CH<sub>4</sub>, gerando H<sub>2</sub> e CO. O CH<sub>4</sub> pode ainda reagir com CO<sub>2</sub> formando H<sub>2</sub> e CO.[13]



**Figura 4 - Esquema ilustrativo do modelo de reacções que ocorrem no ânodo de uma PCOS, adaptado de [13].**

A zircónia possui uma fase cúbica do tipo fluorite, a qual é estabilizada com a adição de ítria (YSZ), que é responsável pelo aumento da concentração de lacunas de oxigénio, aumentando a condutividade iónica. A dopagem de zircónia com escândio (ScSZ) permite obter valores de condutividade superiores à da YSZ, o que é atribuído à compatibilidade entre os raios iónicos dos cations de Zr<sup>4+</sup> e Sc<sup>3+</sup> em comparação com os Zr<sup>4+</sup> e Y<sup>3+</sup>. [14]

Uma desvantagem de operar a temperaturas elevadas é a reacção entre o electrólito e o cátodo. Apesar da estabilidade química da YSZ, esta reage com LaSM

formando  $\text{SrZrO}_3$  e/ou  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ , cujas propriedades isoladoras provocam degradação dos processos catódicos.[14]

Com o objectivo de obter elevadas condutividade iónica e estabilidade química, foram estudadas alternativas à YSZ. Verificou-se que a céria dopada com samário ( $\text{CSO}$ ,  $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-\delta}$ ) ou gadolínio ( $\text{CGO}$ ,  $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ ), apresenta condutividade iónica e estabilidade química (em relação aos materiais de eléctrodo) superior à YSZ. O CGO é quimicamente estável com eléctrodos como o  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$  e  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ . [14] Estas famílias de materiais de eléctrodo estarão naturalmente entre as candidatas para avaliação em membranas de separação de  $\text{CO}_2$ .

## 3.2. Pilhas de Combustível de Carbonatos Fundidos

As PCCF são compostas por uma mistura de carbonatos de metais alcalinos, sendo frequentemente usada a mistura eutéctica de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (LC) e  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (NC), impregnados numa matriz cerâmica porosa (e.g.,  $\text{LiAlO}_2$ ). A temperatura de funcionamento é tipicamente entre 550 °C e 650 °C; nestas condições a mistura de carbonatos encontra-se fundida, promovendo a condutividade dos iões carbonato. As PCCF envolvem o transporte de  $\text{CO}_2$  (sob a forma de ião carbonato) entre cátodo e ânodo, o que permite adoptar os materiais de base desta tecnologia para processos de sequestração de  $\text{CO}_2$ .

No cátodo, o  $\text{CO}_2$  combina-se com os electrões do circuito externo e com o  $\text{O}_2$  formando iões carbonato, que são transportados através da mistura de carbonatos fundidos até ao ânodo (equação 1).



No ânodo ocorre a reacção complementar. Os electrões são transportados através do eléctrodo para o circuito externo, enquanto o oxigénio proveniente do cátodo, integrado no ião carbonato, se combina com  $\text{H}_2$  formando água (equação 2).



Frequentemente é usado metano como combustível, ocorrendo a reacção de oxidação do mesmo no ânodo, segundo a equação 3.



A longevidade requerida para as PCCF é de 40000 h, ao fim das quais o decaimento da diferença de potencial não deve exceder 10%. Este decaimento apresenta dois estágios com comportamentos diferentes. No primeiro o decaimento é linear em relação ao tempo de operação; no segundo estágio o decaimento é mais acentuado e não linear, conduzindo à falha total da pilha. O primeiro estágio é controlado pela perda de electrólito, responsável pelo aumento da resistência interna e da polarização dos eléctrodos. As causas do segundo estágio são atribuídas à dissolução do níquel no electrólito e da fuga cruzada de gás provocada pela perda acumulada de electrólito.[15]

Inicialmente os materiais de eléctrodo nas PCCF eram metais preciosos, nomeadamente ouro, pelo que a investigação de materiais mais acessíveis se tornou

incontornável, tendo levado à descoberta do NiO para cátodo e do Ni metálico para ânodo.[16]

### 3.2.1. Electrólito e matriz cerâmica

Durante vários anos os materiais de electrólito utilizados foram uma mistura de carbonato de lítio e carbonato de potássio, cujo ponto de fusão é aproximadamente 550 °C. O  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> actua como matriz estrutural de suporte. A descoberta da segregação de electrólito dentro da célula, resultando no aumento da concentração de potássio perto do cátodo, provoca o aumento da solubilidade do cátodo, o que por sua vez reduz o desempenho. Ao nível da pilha, a segregação degrada severamente as células das extremidades, provocando uma redução generalizada do desempenho. Esta solubilidade do cátodo no electrólito determinou a procura de diferentes estratégias envolvendo cátodo e electrólito, incluindo misturas de sais alternativas,[15] que serão analisadas na secção dedicada aos materiais de cátodo.

A utilização da mistura Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> também apresenta algumas limitações. A polarização no cátodo é superior à observada na mistura contendo carbonato de potássio, por diferenças na solubilização do oxigénio. A temperaturas inferiores a 600 °C o desempenho da mistura Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> é inferior à das misturas contendo carbonato de potássio, o que pode estar associado a diferenças de molhabilidade entre as duas misturas.[16]

A degradação da matriz de  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> por aumento no tamanho de grão e mudança de fase para  $\alpha$ -LiAlO<sub>2</sub>, em misturas de Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, aparenta estar relacionada com o tamanho de partícula do material de partida, a temperatura e atmosfera de operação, e a composição da mistura de carbonatos. Admite-se ainda que o  $\alpha$ -LiAlO<sub>2</sub> passa por uma transição para a fase  $\gamma$ , em misturas de Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, devido a mecanismos de nucleação na superfície das partículas de  $\alpha$ -LiAlO<sub>2</sub>, com decomposição do óxido misto de alumínio e lítio. No caso da mistura de Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a fase  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> é mais instável do que a  $\alpha$ -LiAlO<sub>2</sub>. [17]

### 3.2.2. Ânodos

As características principais que permitem a um ânodo apresentar bom desempenho são uma área superficial adequada, distribuição de tamanho de poros e porosidade optimizadas para as reacções no eléctrodo, estrutura porosa com elevadas resistência à fluência e à sinterização, molhabilidade e capacidade de retenção do electrólito optimizadas, condutividade eléctrica adequada e expansão térmica semelhante à dos restantes componentes. De modo a resistir às condições de operação das PCCF, os ânodos devem ainda exibir elevada resistência à corrosão.[16]

Contudo, os ânodos das PCCF estão sujeitos a condições de operação cujos efeitos danificam severamente a sua integridade mecânica. As temperaturas relativamente elevadas e as forças compressivas promovem a deformação e a sinterização dos ânodos. Nestas condições o movimento das deslocações e outros

mecanismos de deformação plástica permitem o deslizamento dos grãos ao longo das suas fronteiras.[9] Esta deformação é acompanhada por redução da porosidade e espessura do ânodo, bem como da alteração microestrutural e da área superficial do mesmo. Verifica-se ainda o surgimento de contactos defeituosos entre a matriz do electrólito e o ânodo, que conduzem a um aumento da resistência de contacto.[18]

Foi estudada a adição de Cr, Al, Mg, Cu, Zr e Nb com bons resultados no que respeita à resistência à fluência e à sinterização, mas com deterioração da condutividade eléctrica e dureza. Os ânodos aditivados com Cr possuem elevada resistência à fluência e sinterização; por outro lado, a reduzida estabilidade do Cr na presença de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  provoca a obstrução dos poros do eléctrodo, penalizando a eficiência da célula.[18]

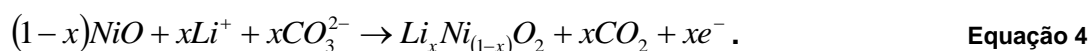
Ligas intermetálicas de Ni-5wt%Ni<sub>3</sub>Al-3wt%Al (wt% - percentagem em peso) e Ni-5wt%Ni<sub>3</sub>Al-5wt%Cr foram investigadas e comparadas com um ânodo convencional de Ni-10wt%Cr e outros como o Ni-5wt%Al e o Ni-7wt%Ni<sub>3</sub>Al. As duas primeiras ligas demonstraram resistência à sinterização superior às restantes, com destaque para a liga Ni-5wt%Ni<sub>3</sub>Al-3wt%Al que obteve os melhores resultados, conservando a porosidade acima de 60% a 1000 °C.[18]

São raras as referências à utilização de ânodos cerâmicos. Contudo, o uso de metano como combustível para um ânodo compósito de  $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Sm}_2\text{O}_3$  e titânio (que confere a condutividade electrónica) revelou um bom desempenho.[16]

### 3.2.3. Cátodos

Actualmente, o NiO dopado com lítio é o material mais aplicado como cátodo nas PCCF. A solubilidade do NiO no electrólito é a sua grande desvantagem e tem justificado a investigação em processos que permitam minimizar ou eliminar esse problema.

Geralmente, o cátodo é formado *in-situ* por oxidação do níquel, que é dopado com Li fornecido pelo electrólito, de acordo com a reacção:

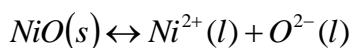


A dissolução do níquel nos carbonatos é um dos principais factores que limitam a longevidade das PCCF, já que este é transportado na direcção do ânodo por gradientes de concentração, sendo reduzido no interior do electrólito pelo hidrogénio, que é transportado em sentido inverso até ao cátodo. A deposição do Ni acaba por formar pontes condutoras entre os eléctrodos provocando curto-circuito. Este fenómeno associado à modificação da microestrutura do níquel é, aparentemente, responsável pela degradação do desempenho da célula.[15]

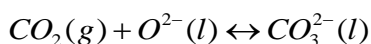
Sendo uma espécie anfotérica, o níquel dissolve-se como base ou como ácido, dependendo das condições da atmosfera de operação e da concentração da espécie  $\text{O}^{2-}$  no fundido, segundo as seguintes reacções:



ou



**Equação 6**



**Equação 7**

Analisando as equações anteriores verifica-se que aumentando a concentração de CO<sub>2</sub> aumenta a solubilidade do NiO. O mecanismo de dissolução básica, descrito através das equações 6 e 7, indica que se a actividade de O<sup>2-</sup> no electrólito aumenta reduz-se a dissolução do NiO, visto que a basicidade do fundido aumenta.

Tanto nas composições de carbonatos de Li/Na como nas de Li/K, verificou-se que a dissolução ácida ocorre a pressões de CO<sub>2</sub> elevadas e a dissolução básica a pressões reduzidas. O NiO apresentou estabilidade inferior relativamente à mistura eutética de carbonatos de Li/K, e maior estabilidade em composições de carbonatos de Li/Na e nas composições com maior conteúdo de Li. Esta estabilidade em misturas de carbonatos de Li/Na traduz-se numa redução de 2/3 relativamente à solubilidade do NiO em misturas de Li/K, o que pode ser explicado pela acidez em K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ser superior à do Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, seguido do Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

De modo a combinar as melhores propriedades de cada sistema binário de carbonatos e simultaneamente minimizar as suas desvantagens, efectuaram-se estudos com o sistema ternário de carbonatos de Li/Na/K. Com este sistema foi possível obter um valor de dissolução de 20 mol ppm, valor médio entre a dissolução no sistema Li/Na, de 9 mol ppm, e 30 mol ppm para o sistema Li/K.[15]

A minimização ou eliminação da dissolução do níquel no electrólito foi tentada por vários tipos de abordagem: o desenvolvimento de novos materiais de cátodo, a protecção do cátodo à base de níquel por revestimento com materiais electroquimicamente activos, e controlando a basicidade do electrólito.[15] Dedicar-se-á em seguida alguma atenção em relação a este último tipo de abordagem.

Os valores de concentração de Ni foram quinze vezes inferiores em electrólitos de carbonatos de Li/K aditivados com 1% de SrO em peso, quando comparados com electrólitos simples do mesmo sistema binário.[15] A adição de SrCO<sub>3</sub> ao electrólito também apresentou efeitos positivos no que respeita ao desempenho das células.[16]

Num outro estudo observou-se que a adição de MgO a carbonatos de Li/K é eficaz na redução da solubilidade de Ni<sub>0,92</sub>Mg<sub>0,08</sub>O. A baixa solubilidade do NiO pode ser explicada com o aumento de basicidade da mistura de carbonatos na presença de MgO.[19]

Com a adição de 9 mol% de CaCO<sub>3</sub> ou BaCO<sub>3</sub> a uma mistura eutética de carbonatos de Li/Na, a solubilidade do NiO é reduzida em 20%. A adição de MgO e (SrCO<sub>3</sub> + BaCO<sub>3</sub>) também contribui para a diminuição da solubilidade do NiO. Nos sistemas ternários o efeito do MgO não é significativo, visto que em comparação com o sistema Li/Na (52:48), obtiveram-se valores semelhantes de solubilidade.[20]

Os óxidos de terras raras e afins como o Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram investigados, demonstrando eficácia na redução da solubilidade do NiO no electrólito, com destaque para o Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que apresentou os melhores resultados desta lista de óxidos, reduzindo a solubilidade em 40%. Trabalhos desenvolvidos adicionando La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a uma mistura de carbonatos permitiu reduzir a solubilidade do NiO para um décimo da relatada para um sistema binário simples de carbonatos.[15]

Outro método encontrado para obviar o problema da dissolução do níquel, alterando o material de eléctrodo, é a aditivação do NiO. Trabalhos realizados com MgO

e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  adicionados ao  $\text{NiO}$  revelaram que a solubilidade deste diminui, obtendo melhores resultados para a adição simultânea dos óxidos referidos.[15]

Quando o  $\text{NiO}$  é aditivado com óxidos de terras raras também apresenta solubilidade reduzida, como se demonstrou adicionando entre 0,13 a 2,2 mol% de  $\text{CeO}_2$ . Neste caso, a morfologia e a distribuição do tamanho dos poros era idêntica à dos cátodos de referência. A adição de 0,1 a 0,34 mol% de uma mistura de óxidos de terras raras ( $\text{CeO}_2$ : 70,7%,  $\text{La}_2\text{O}_3$ : 13,8%,  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ : 3,6%,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ : 12,2%), revelou uma elevada actividade catalítica na redução de  $\text{O}_2$  e promoveu a redução na solubilidade de  $\text{NiO}$ . [21]

Numa mistura de carbonatos de  $\text{Li/K}$ , o  $\text{NiO}$  aditivado com  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  demonstrou dissolução reduzida, visto que a basicidade dos carbonatos aumentou com a dissolução preferencial do  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ . A condutividade eléctrica foi promovida, já que o  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  facilitou os mecanismos de litiação do  $\text{NiO}$ . [22]

A oxidação *in-situ* permitiu obter  $\text{LiAl}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$  que apresenta comportamentos diferentes de acordo com a liga metálica precursora utilizada. A formação de  $\text{LiAl}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$  por oxidação da liga  $\text{Ni-5 at\% Al}$  demonstrou ser mais estável do que a liga  $\text{Ni-15 at\% Al}$ , quando ambas são submetidas a uma semana de imersão numa mistura de carbonatos de  $\text{Li/K}$  a  $650^\circ\text{C}$ , numa atmosfera com uma razão pressão parcial de  $\text{O}_2$  ( $p_{\text{O}_2}$ ) / pressão parcial de  $\text{CO}_2$  ( $p_{\text{CO}_2}$ ) igual a 9 ( $P_{\text{total}}=1 \text{ atm}$ ). [15]

Cátodos porosos de óxido de níquel impregnados com  $\text{ZnO}$  (2-6 mol%) permitiram reduzir a dissolução do  $\text{NiO}$  em dez vezes, numa atmosfera de  $(p_{\text{O}_2}/p_{\text{CO}_2})=0,5$ . Contudo, a adição de  $\text{ZnO}$  aumenta a resistência aos processos de redução do  $\text{O}_2$  e reduz a condutividade. Este efeito é negligenciável quando se mantém a concentração de  $\text{ZnO}$  em 2 mol%. [15]

Cátodos de  $\text{NiO}$  dopados com 1,5 mol%  $\text{CoO}$ , preparados por *tape casting*, apresentaram diferenças de potencial estáveis durante 1000 h de operação. O mesmo não se verificou para cátodos de  $\text{NiO}$  dopados com 1,5 mol%  $\text{LiCoO}_2$ , os quais ao fim de 500 h de operação evidenciaram degradação do desempenho. Após 1000 h de operação a percentagem mássica de  $\text{NiO}$  dissolvido no electrólito foi de 1,2 e 1,4, para  $\text{NiO-CoO}$  e  $\text{NiO-LiCoO}_2$ , respectivamente. Isto corresponde a uma redução de 60% na solubilidade, que é atribuída à oxidação do  $\text{Ni}^{2+}$  para  $\text{Ni}^{3+}$  na presença do cobalto. [24]

A adopção do processo de revestimento do  $\text{NiO}$  é justificada pela elevada fragilidade e custo dos materiais alternativos. O revestimento de  $\text{NiO}$  com  $\text{LiCoO}_2$  apresenta a vantagem da utilização de diferentes precursores que nas condições de operação das PCCF se transformam em  $\text{LiCoO}_2$ . A solubilidade do  $\text{NiO}$  revestido por  $\text{LiCoO}_2$ , pode ser reduzida entre 35% a 60% em comparação com o cátodo convencional de  $\text{NiO}$ . A estabilidade estrutural a longo prazo do revestimento de  $\text{LiCoO}_2$  foi alvo de alguns estudos.  $\text{NiO-CoO}$  revestido com  $\text{LiCoO}_2$  foi imerso numa mistura de carbonatos a  $650^\circ\text{C}$  e apesar de impedir a dissolução do  $\text{NiO}$ , verificou-se o crescimento da camada de  $\text{LiCoO}_2$ , com consequente descolamento da mesma. Por este motivo é necessário que se desenvolvam métodos de inibição do crescimento dos grãos de  $\text{LiCoO}_2$ . [15]

O revestimento de  $\text{NiO}$  com  $\text{Co}$ , de diferentes granulometrias, permitiu evidenciar a relação entre esta característica e a quantidade de  $\text{NiO}$  dissolvido no electrólito. O revestimento com partículas de  $\text{Co}$  mais reduzidas demonstrou ser mais eficaz, neste aspecto, do que o revestimento com partículas maiores, visto que estas não revestem efectivamente toda a superfície. A camada de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  reage com  $\text{NiO}$  formando  $\text{Ni}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}$ , que por sua vez sofre litiação diferencial, resultando numa estrutura com uma camada exterior com alto teor em  $\text{Li}$  e uma interior com teor reduzido. À camada exterior é atribuída a faculdade de impedir a dissolução do níquel, com as vantagens de

apresentar um bom comportamento electroquímico e uma elevada estabilidade química em condições de operação.[15] A adição de Mg a LiCo<sub>1-y</sub>Ni<sub>y</sub>O ou Ce a CoO/NiO revestindo NiO permitiu, em ambos os casos, promover a estabilidade química do NiO. A dopagem dos materiais de revestimento revela-se eficaz para reduzir a dissolução do NiO no electrólito.

Foram estudadas alternativas ao LiCoO<sub>2</sub> como material de revestimento, nomeadamente recorrendo ao LiFeO<sub>2</sub> e MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, assim como a perovskites do tipo LaMO<sub>3</sub> (M=Co, Mn), apresentando reduções significativas na solubilidade do NiO. Contudo, os resultados da actividade electroquímica são incongruentes.[15]

Revestindo cátodos de NiO com La<sub>0,8</sub>Sr<sub>0,2</sub>CoO<sub>3</sub> e La<sub>0,8</sub>Sr<sub>0,2</sub>MnO<sub>3</sub>, verificou-se que a dissolução de NiO é inferior à de um cátodo convencional, numa mistura de carbonatos de Li/K a 650 °C. Verificou-se ainda que o cátodo revestido com La<sub>0,8</sub>Sr<sub>0,2</sub>CoO<sub>3</sub> apresenta um baixo desempenho, sugerindo que a difusão das espécies gasosas é limitada pela redução da porosidade.[15]

A deposição de uma camada de óxido de nióbio a revestir o NiO contribui para o decréscimo da solubilidade do NiO no electrólito, possivelmente devido à formação de uma camada de NiO·Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, que reduz a actividade do NiO.[25]

Partículas filiformes de NiO revestidas por MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e CoO demonstraram reduzir a solubilidade do NiO em (Li<sub>0,52</sub>Na<sub>0,48</sub>)CO<sub>3</sub> a 650 °C, sendo o cátodo NiO/MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> o que apresentou melhores resultados. A superioridade deste cátodo compósito é atribuída à formação de uma camada externa de LiFeO<sub>2</sub> nos grãos de NiO, que possui elevada estabilidade química.[15]

Estudos realizados em cátodos de NiO revestidos com TiO<sub>2</sub> demonstraram que a redução da solubilidade do NiO é dependente do teor de TiO<sub>2</sub>. A solubilidade é reduzida de 48-77% com o aumento do teor de TiO<sub>2</sub> de 2,5 para 5 mol%, no sistema (Li<sub>0,62</sub>K<sub>0,38</sub>)CO<sub>3</sub> em CO<sub>2</sub>:O<sub>2</sub> (67:33%), o que é atribuído à formação de LiTi<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>2</sub> à superfície de NiO.[26]

A substituição de NiO por um novo material de cátodo requer que este seja dotado de propriedades como elevada estabilidade química e adequadas actividade electrocatalítica e condutividade eléctrica. Materiais como LiFeO<sub>2</sub> com cátodos convencionais de NiO revelaram possuir estabilidade química superior à do NiO. O Co do LiCoO<sub>2</sub> apresentou, a pCO<sub>2</sub> elevadas, um mecanismo de dissolução e precipitação-redução idêntico ao do níquel, conduzindo a eventuais curto-circuitos. No entanto, o LiCoO<sub>2</sub> apresentou um desempenho electrocatalítico superior ao do LiFeO<sub>2</sub>. Os cátodos de LiCoO<sub>2</sub> demonstraram condutividade eléctrica aceitável, mas elevada fragilidade e custo, limitando a sua aplicabilidade em processos de grande escala.

A combinação dos três materiais (LiCoO<sub>2</sub>-LiFeO<sub>2</sub>-NiO) foi testada e caracterizada apresentando uma resistência semelhante à observada em cátodos de LiCoO<sub>2</sub>, exibindo menor dissolução do Co no electrólito a pCO<sub>2</sub> elevadas.[27]

## 4. Comentário final

Nos últimos anos assistiu-se ao surgimento de um novo conceito de pilha de combustível envolvendo um electrólito compósito que inclui como constituintes uma mistura de carbonatos alcalinos e uma fase cerâmica condutora de iões óxido, normalmente baseada em céria.[28-33] Este tipo de pilhas tem uma constituição em tudo

semelhante à das membranas de separação de dióxido de carbono. Neste último caso, é frequente a utilização de eléctrodos compósitos, incluindo uma percentagem significativa (50% em volume) de electrólito. Este tipo de referência serviu de algum modo de guia em relação ao trabalho experimental desenvolvido no âmbito deste trabalho.

Porque o problema da estabilidade química dos materiais de eléctrodo em contacto com carbonatos fundidos constitui um dos maiores desafios em aberto, dedicou-se especial atenção ao tipo de materiais e estratégias relativas a eléctrodos para pilhas de carbonatos fundidos. De facto, alguns dos materiais de eléctrodo usados nas PCCF foram igualmente testados no âmbito das pilhas de combustível com base em electrólitos compósitos.[34]

Em termos de selecção de composições para este trabalho, a escolha incidia sobre materiais de eléctrodo conhecidos do domínio das baterias de Li e das PCOS. No primeiro caso esperava-se que a estabilidade química em relação ao electrólito fosse conseguida, na linha de revisão de conhecimento já apresentada. No segundo caso explorava-se a conhecida eficácia de eléctrodos (cátodos) das PCOS em relação à redução do oxigénio, conjugada com a sua elevada condutividade electrónica.



## II. Procedimentos experimentais

### 1. Preparação de materiais

Os materiais de eléctrodo LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, LiNiO<sub>2</sub>, LiCoO<sub>2</sub> e NaFeO<sub>2</sub>, e o LiAlO<sub>2</sub> (como exemplo de matriz cerâmica, susceptível de modificação por dopagem para introdução de condutividade electrónica) foram sintetizados por reacção no estado sólido, com ou sem activação mecânica dos precursores, a partir de óxidos e carbonatos dos cationes constituintes. Este conjunto de materiais foi complementado com mais quatro óxidos com estrutura tipo perovskite, de origem comercial. A lista completa das composições testadas é apresentada na Tabela 1.

**Tabela 1 – Lista dos materiais estudados, incluindo o método de síntese.**

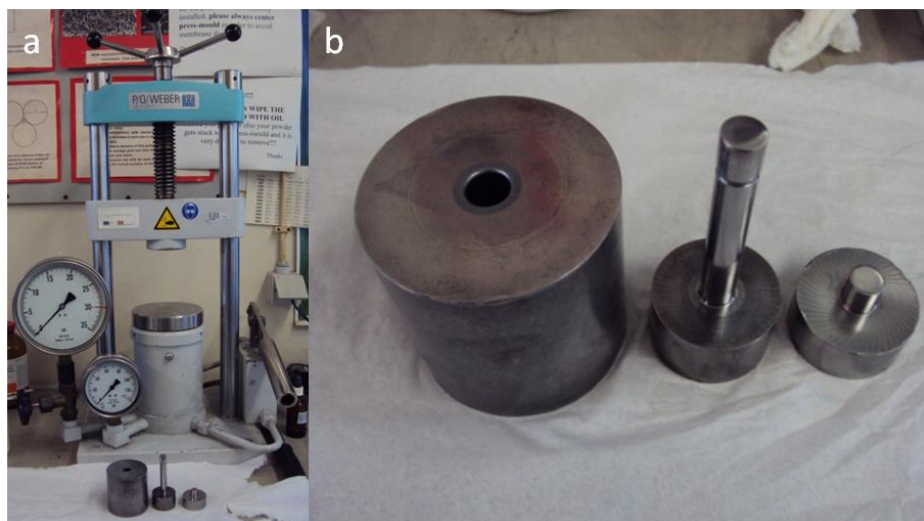
Óxidos (acrónimo)	Método de síntese	Precursores (Fabricante)
LiAlO <sub>2</sub> (LA)	RES c/ AM	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Sigma-Aldrich)
		Al(OH) <sub>3</sub> (Merck)
		Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (Sigma-Aldrich)
LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (LM)	RES c/ AM	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Aldrich)
		Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (Sigma-Aldrich)
LiNiO <sub>2</sub> (LN)	RES c/ AM	NiO (BDH)
		Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (Sigma-Aldrich)
	RES s/ AM	NiO (BDH)
		LiOH (Sigma-Aldrich)
LiCoO <sub>2</sub> (LCo)	RES s/ AM	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (Aldrich)
		Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (Sigma-Aldrich)
NaFeO <sub>2</sub> (NF)	RES s/ AM	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (Sigma-Aldrich)
		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Sigma-Aldrich)
LaCoO <sub>3</sub> (LaC)	SC-C	Praxair
La <sub>0,7</sub> Sr <sub>0,3</sub> MnO <sub>3</sub> (LaSM)	SC-C	SSC
La <sub>0,84</sub> Sr <sub>0,16</sub> CoO <sub>3</sub> (LaSC)	SC-C	SSC
La <sub>0,8</sub> Sr <sub>0,2</sub> Fe <sub>0,8</sub> Co <sub>0,2</sub> O <sub>3</sub> (LSCF)	SC-C	SSC

RES – reacção no estado sólido; AM – activação mecânica

SC-C – síntese por combustão - comercial

A activação mecânica foi efectuada recorrendo a um moinho de alta energia Retsch PM200, em cubas de *nylon*, programado com um tempo efectivo de moagem de 30 minutos a 650 rpm, com paragens intercalares. O tempo máximo de moagem foi de 180 minutos tendo sido recolhidas amostras para análise por difracção de raios-X (DRX) num difractómetro Rigaku Geigerflex (Cu K<sub>α</sub>, 3 ° min<sup>-1</sup> em unidades 2θ) após 0, 30, 90 e 180 minutos de moagem, o que permitiu também que a atmosfera nas cubas fosse renovada, mantendo o carácter oxidante. Por cada 5 minutos de moagem decorreu um intervalo de 3 minutos, para evitar o sobreaquecimento. Os pós moídos foram acondicionados em exsiccadores, de modo a minimizar eventuais interações com o vapor de água atmosférico. A proporção entre corpos moentes e pó a moer foi de 19:1, sendo a massa total dos pós precursores de 5 g.

Os pós foram prensados sob a forma de pastilhas (~0,5 g cada) com uma pressão de ~6,37 MPa numa prensa hidráulica unidireccional P/O/Weber PW10 (Figura 5 a), em moldes cilíndricos com 1 cm de diâmetro (Figura 5 b).



**Figura 5 - Fotografias da (a) prensa unidireccional P/O/Weber PW10 e do (b) molde cilíndrico de 1 cm de diâmetro.**

Estas pastilhas foram posteriormente tratadas a alta temperatura (500-850 °C) de modo a promover a formação da fase pretendida, conforme se verificou por DRX (nas condições anteriormente definidas). As condições de queima foram ajustadas para cada material, tendo, em alguns casos, sido realizados ciclos intermédios de queima/moagem. Por exemplo, a síntese de LA a partir de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (LC) implicou uma sequência de etapas, iniciando-se com uma queima a 800 °C durante 2 h. Obteve-se a fase LA, mas procedeu-se a nova moagem e calcinação a 850 °C e durante o mesmo período de tempo, de modo a eliminar a presença de LC. Este procedimento foi novamente repetido com um patamar de 15 h, no fim do qual ainda se registou a presença de LC. Ciclos alternados de calcinação (800 e 850 °C, 10 h), moagem de alta energia e nova calcinação (800 e 850 °C, 10 h), foram explorados mas com o mesmo resultado das etapas de calcinação anteriores. Um procedimento semelhante foi aplicado à mistura de  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  + LC.

O electrólito compósito foi preparado, em moinhos de alta energia (Retsch PM200), a partir da mistura de carbonato de lítio e carbonato de sódio na proporção molar de 1:2 e com óxido de cério dopado com gadolínio ( $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ , 10CGO) PRAXAIR 99,9% (proporção Li/Na:10CGO 50/50% em volume). Introduziram-se numa cuba de nylon 3,75 g de 10CGO, 0,93 g de NC e 0,32 g de LC, submetendo-se a um programa de 30 min de moagem efectiva, a 650 rpm, com intervalos de paragem de 5 min.

## 2. Testes de reactividade

Para os ensaios de reactividade entre o material de eléctrodo e o electrólito foram produzidas misturas de 50% em peso de cada material de eléctrodo com uma mistura molar 2:1 de carbonato de sódio (NC) e carbonato de lítio, num almofariz de ágata. Esta proporção de carbonatos é a mesma que a utilizada na preparação do electrólito compósito, permitindo estudar a estabilidade do eléctrodo quando em contacto com o electrólito. As misturas foram conformadas segundo as condições referidas na síntese por reacção no estado sólido e submetidas a tratamento térmicos a 600 e 650 °C durante 15 h. A formação de eventuais produtos de reacção foi verificada por análise por DRX.

## 3. Produção de células simétricas

Não havendo informação prévia sobre métodos, foram propostas duas metodologias de deposição de eléctrodos, a pintura e a co-prensagem. O primeiro processo implicou a preparação de tintas a partir da suspensão de 0,1 g do pó do eléctrodo em 1 mL de um veículo serigráfico comercial (Quimicer), com agitação em ultras-sons durante 1 min. As tintas foram então aplicadas com um pincel sobre pastilhas do electrólito compósito 10CGO-NC/LC(2:1), previamente sinterizadas a 690 °C, durante 1 h. Após secagem a 60 °C, durante 2 h, o conjunto eléctrodo/electrólito foi submetido a um novo ciclo térmico a 650 °C, durante 1 h, o que se revelou insuficiente para sinterizar o eléctrodo. Foram testados ciclos a 690 °C com o mesmo resultado negativo. Igualmente insatisfatório foi o resultado obtido com uma tinta feita com o pó do material de eléctrodo peneirado através de uma tela de 63 µm, com o intuito de melhorar a homogeneização da mistura e criar uma camada de tinta mais uniforme.

Perante a impossibilidade de se utilizarem temperaturas de queima superiores (sob risco de escoamento da fase carbonato do electrólito), em princípio necessárias para a consolidação do eléctrodo, prepararam-se novas composições em que o material de eléctrodo foi combinado com o electrólito, de modo a beneficiar da baixa temperatura de fusão deste último para consolidar o primeiro. As misturas foram realizadas em almofariz de ágata, tendo-se explorado composições com fracções ponderais diferentes da fase condutora electrónica: 50%LaC + 50% (10CGO +NC/LC(1:1 peso)), 70%LaC + 30% (10CGO +NC/LC(1:1 peso)) e 30%LaC + 70% (10CGO +NC/LC(1:1 peso)). As tintas baseadas nestas composições foram preparadas segundo o processo descrito para as tintas de materiais de eléctrodo puros e depositadas por pintura em pastilhas verdes de electrólito. As pastilhas foram submetidas aos mesmos ciclos cronotérmicos (650 e 690 °C, durante 1 h), o que permitiu a sinterização simultânea do electrólito. Com este procedimento, apenas foi possível consolidar o eléctrodo de LaC. No entanto, a optimização deste processo para as restantes composições revelou extremas dificuldades. Esta técnica foi abandonada em detrimento da co-prensagem.

Paralelamente à deposição de eléctrodos por pintura, produziram-se células simétricas recorrendo à co-prensagem. Estas células apresentam três camadas, duas de eléctrodo intercaladas com uma de electrólito, com 0,1 g e 0,5 g, respectivamente. O molde foi limpo após cada deposição dos materiais, removendo das suas paredes interiores o material introduzido previamente, evitando que a camada seguinte fosse contaminada com o material da camada anterior. Cada camada de pó depositada no

molde foi compactada manualmente, com o auxílio do macho do molde, uniformizando a superfície da camada dos pós.

Produziram-se três células prensadas a pressões de 16 MPa, 22 MPa e 27 MPa, de modo a seleccionar a pressão que provoca menos defeitos nas células, após sinterização. Verificou-se que a célula produzida a 22 MPa foi a que apresentava melhor adesão, após sinterização a 690 °C, durante 1 h.

O material de eléctrodo foi preparado misturando, num almofariz de ágata, LaC e LaSFC com LC e NC na proporção molar de 1:1, para obter o máximo de fase líquida possível, visto que é uma composição eutética. Misturaram-se os pós de LaC e NC/LC(1:1) nas seguintes proporções:

- 1) 40% LaC + 60% NC/LC(1:1), 50% LaC + 50% NC/LC(1:1) e 60% LaC + 40% NC/LC(1:1) .
- 2) 40% LaSFC + 60% NC/LC(1:1), 50% LaSFC + 50% NC/LC(1:1) e 60% LaSFC + 40% NC/LC(1:1).

Com o objectivo de estudar o efeito de um transportador de iões  $O^{2-}$ , prepararam-se as seguintes misturas de materiais de eléctrodo: 40% LaC + 10% (10CGO + NC/LC(2:1)) + 50% NC/LC(1:1) (LaC40CGO10) e 40% LaC + 20% (10CGO + NC/LC(2:1)) + 40% NC/LC (1:1) (LaC40CGO10).

Na Tabela 2 encontram-se descritas as composições de eléctrodo elaboradas e as técnicas de deposição associadas.

**Tabela 2 - Resumo das composições de eléctrodo elaboradas e das técnicas de deposição adoptadas. Composições dos compósitos expressas em fracções ponderais e razões molares de NC/LC.**

Composição de eléctrodo	Condições de deposição	Comentário
<ul style="list-style-type: none"> <li>▼ LaC</li> <li>▼ LaC (peneirado, &lt;63 <math>\mu\text{m}</math>);</li> <li>▼ LaSFC</li> <li>▼ 50% LaC (&lt;63 <math>\mu\text{m}</math>) + 50% NC/LC(1:1,4)</li> <li>▼ 50% LaC (&lt;63 <math>\mu\text{m}</math>) + 50% NC/LC(1:1,4)</li> <li>▼ 50% LaC (&lt;63 <math>\mu\text{m}</math>) + 50% NC/LC(1:1,4)</li> <li>▼ 70% LaC (&lt;63 <math>\mu\text{m}</math>) + 30% (50% 10CGO + 50% NC/LC(1:1,4))</li> <li>▼ 70% LaC (&lt;63 <math>\mu\text{m}</math>) + 30% (50% 10CGO + 50% NC/LC(1:1,4))</li> <li>▼ 50% LaC (&lt;63 <math>\mu\text{m}</math>) + 50% (50% 10CGO + 50% NC/LC(1:1,4))</li> <li>▼ 49% LaC (&lt;63 <math>\mu\text{m}</math>) + 49% NC/LC(1:1,4) + 2%celulose</li> <li>▼ 49% LaC (&lt;63 <math>\mu\text{m}</math>) + 49% NC/LC(1:1,4) + 2%PVA</li> </ul>	<div>Deposição por pintura em pastilhas de 50% 10CGO + LC/NC(1:1). Sinterização a 690 °C 1 h (3 °C min<sup>-1</sup>, aquecimento e arrefecimento)</div> <div>Deposição por pintura em pastilhas pré-sinterizadas de 50% 10CGO + LC/NC(1:1). Sinterização a 690 °C 1 h (3 °C min<sup>-1</sup>, aquecimento e arrefecimento)</div>	Não houve aderência

**Tabela 2 (cont) - Resumo das composições de eléctrodo elaboradas e das técnicas de deposição adoptadas. Composições dos compósitos expressas em fracções ponderais e razões molares de NC/LC.**

<ul style="list-style-type: none"> <li>▼ 50% LaC + 50% NC/LC(1:1)</li> <li>▼ 50% LaSFC + 50% NC/LC(1:1)</li> <li>▼ 60% LaSFC + 40% NC/LC(1:1)</li> </ul>	Deposição por co-prensagem, sinterização a 690 °C 1 h, 3 °C min <sup>-1</sup> em aquecimento, 1 °C min <sup>-1</sup> em arrefecimento	Não houve aderência
<ul style="list-style-type: none"> <li>▼ 60% LaSFC + 40% NC/LC(1:1)</li> </ul>	Deposição por co-prensagem, sinterização a 710 °C 1 h, 3 °C min <sup>-1</sup> em aquecimento, 1 °C min <sup>-1</sup> em arrefecimento	
<ul style="list-style-type: none"> <li>▼ 40% LaC + 60% NC/LC(1:1)</li> <li>▼ 60% LaC + 40% NC/LC(1:1)</li> <li>▼ 40% LaC + 10%CGO + 50% NC/LC(1:1)</li> <li>▼ 40% LaC + 20%CGO + 40% NC/LC(1:1)</li> <li>▼ 40% LaSFC + 60% NC/LC(1:1)</li> </ul>	Deposição por co-prensagem, sinterização a 690 °C 1 h, 3 °C min <sup>-1</sup> em aquecimento, 1 °C min <sup>-1</sup> em arrefecimento	Houve aderência
<ul style="list-style-type: none"> <li>▼ 50% LaC + 50% NC/LC(1:1)</li> <li>▼ 50% LaSFC + 50% NC/LC(1:1)</li> <li>▼ 60% LaSFC + 40% NC/LC(1:1)</li> </ul>	Moagem (650 rpm, 30 min) + calcinação 690 °C 1 h + Moagem (650 rpm, 30 min). Deposição por co-prensagem, sinterização a 690 °C 1 h, 1 °C min <sup>-1</sup> em aquecimento, 1 °C min <sup>-1</sup> em arrefecimento	

As células prensadas foram sinterizadas a 690 °C durante 1 h, com velocidades de aquecimento e arrefecimento de 3 °C min<sup>-1</sup> e 1 °C min<sup>-1</sup>. A composição 60% LaSFC + 40% NC/LC(1:1) evidenciou fraca adesão ao electrólito, pelo que a mistura foi preparada por moagem de alta energia. De seguida, procedeu-se à prensagem dessa mistura, que foi calcinada a 690 °C durante 1 h, com velocidades de aquecimento e arrefecimento de 3 °C min<sup>-1</sup> e 5 °C min<sup>-1</sup>, respectivamente, de modo a promover o revestimento referido. Após calcinação, a pastilha foi moída num almofariz de ágata até que o tamanho de partícula permitisse transferir a mistura recém calcinada para uma cuba de *nylon* a fim de proceder a uma última moagem de alta energia. As células produzidas com esta nova mistura foram sinterizadas a 690 °C durante 1 h, com velocidades de aquecimento e arrefecimento de 1 °C min<sup>-1</sup>.

## 4. Caracterização microestrutural

As células simétricas, já analisadas por espectroscopia de impedância, foram cortadas transversalmente até metade da sua espessura com uma serra de precisão

Struers Minitom. Depois de cortadas, as pastilhas foram fracturadas na direcção de corte. A zona fracturada foi lixada de modo a regularizar a superfície e facilitar a visualização durante a análise microscópica. Os fragmentos das células prontos para análise microscópica foram fixados ao porta-amstras com cola ou fita de carbono. Cada porta-amstras carregado foi revestido por filmes finos de carbono, recorrendo à técnica de deposição catódica, num Emitech K950x Turbo Evaporator. Procedeu-se à visualização microscópica num microscópio Hitachi Analytical FE-SEM, modelo SU-70, equipado com um sistema de microanálise por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EEDRX), marca Bruker, modelo QUANTAX 400.

## 5. Espectroscopia de impedância

### 5.1. Princípios de espectroscopia de impedância

A espectroscopia de impedância consiste na aplicação de uma tensão sinusoidal a uma amostra com geometria definida, registando-se as alterações no sinal da corrente, especificamente a sua amplitude e periodicidade. O carácter alternado da tensão, previne a acumulação dos iões móveis em determinadas zonas da amostra, de tal forma que o efeito bloqueador resultante da interacção dos iões com o exterior é suprimido, evitando a polarização dos eléctrodos.[8]

A tensão aplicada é expressa segundo a equação seguinte:

$$V(\omega, t) = V_0 e^{i\omega t}, \quad \text{Equação 8}$$

na qual  $\omega$  representa a frequência angular,  $t$  é o tempo e  $V_0$  é a amplitude do sinal. A resposta em termos de corrente eléctrica pode ser descrita segundo a equação:

$$I(\omega, t) = I_0 e^{i(\omega t + \phi)}, \quad \text{Equação 9}$$

onde  $I_0$  corresponde à amplitude de corrente e  $\phi$  é a diferença de fase relativamente à tensão.

A impedância pode então ser expressa da seguinte forma:

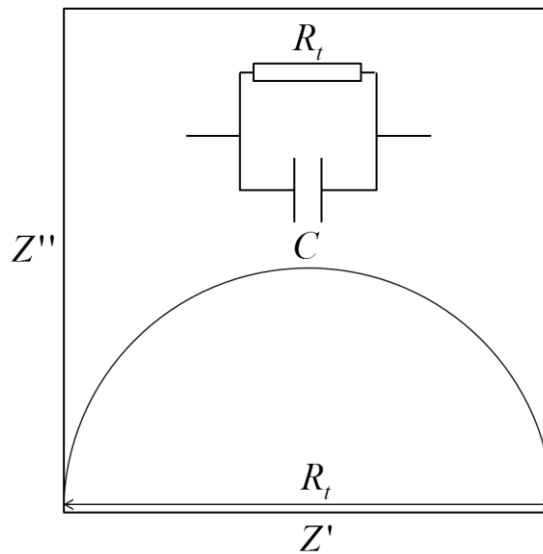
$$Z(\omega, t) = V(\omega, t) / I(\omega, t) \quad \text{Equação 10}$$

A impedância pode ser representada num diagrama de Argand, como um número complexo de componente real,  $Z'$ , e componente imaginária,  $Z''$ , de acordo com a equação seguinte.

$$Z(\omega) = Z'(\omega) + iZ''(\omega)$$

**Equação 11**

Através desta equação é possível identificar a contribuição resistiva associada à deslocação de espécies iónicas, e a contribuição de processos capacitivos, associados a fenómenos de polarização, nomeadamente à acumulação de espécies iónicas em diferentes zonas da amostra. Estes fenómenos podem ser descritos através do comportamento eléctrico de circuitos equivalentes, incluindo resistências e condensadores em paralelo, permitindo modelar e interpretar os espectros de impedância. Torna-se possível representar graficamente estas contribuições, conforme exposto na Figura 6.[8]



**Figura 6 - Diagrama de Argand de um circuito eléctrico equivalente genérico.**

A impedância é expressa de acordo com a natureza do elemento, capacitivo ou resistivo, através das seguintes equações:

$$Z_R = R_t,$$

**Equação 12**

$$Z_C = \frac{1}{i\omega C}$$

**Equação 13**

sendo a impedância total associada aos dois elementos em paralelo descrita pela seguinte equação:

$$Z_C = \frac{1/R_t}{(\omega C)^2 + 1/R_t^2} - i \frac{\omega C}{(\omega C) + 1/R_t}$$

**Equação 14**

A combinação das equações 11 e 14 permite a construção de um diagrama  $Z''$  vs  $Z'$ , correspondente a uma circunferência centrada em  $R_t/2$  de diâmetro  $R_t$ , como a apresentada na Figura 6. Note-se que a representação rigorosa da equação 14 deveria originar um arco com valores negativos de  $Z''$ , como tal simétrico do representado. Contudo, é prática corrente proceder à representação gráfica de  $-Z''$ , o que origina um

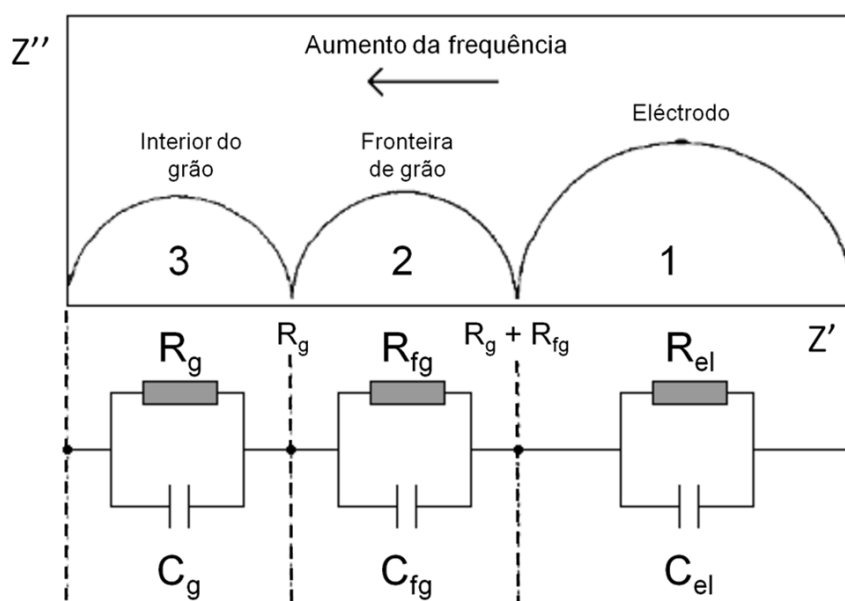
gráfico localizado no primeiro quadrante. Analisando o arco de impedância formado pelo circuito equivalente é ainda possível identificar a frequência de relaxação (equação 15), que corresponde ao máximo de  $|Z'|$ . [8]

$$\omega_0 = \frac{1}{R_i C} \quad \text{Equação 15}$$

O valor da frequência máxima a que ocorre o máximo de impedância é obtido através da equação 13:

$$f_{\max} = \frac{\omega_0}{2\pi} \quad \text{Equação 16}$$

Geralmente, os sólidos policristalinos apresentam três comportamentos distintos em função da gama de frequências explorada (fronteira de grão, interior do grão e eléctrodo), correspondendo a distintos fenómenos de polarização dominantes. Estes comportamentos podem ser descritos por um circuito eléctrico através da combinação em série de associações de resistências e condensadores em paralelo (Figura 7). Assim, cada elemento resistência-condensador possui um tempo de relaxação correspondente a um fenómeno de polarização diferenciado, podendo ser usado no estudo específico deste processo. [8]



**Figura 7 - Representação genérica de um espectro de impedância com as respostas ideais de cada zona da célula electroquímica, cujo comportamento é descrito pelos circuitos eléctricos equivalentes associados.**

O primeiro arco dos espectros de impedância é obtido a altas frequências, estando associado ao somatório dos fenómenos que ocorrem no interior dos grãos. O segundo arco, obtido a frequências intermédias, está associado aos fenómenos que ocorrem nas fronteiras de grão. O comportamento dos eléctrodos é descrito pelo terceiro arco, a mais baixas frequências. [8]

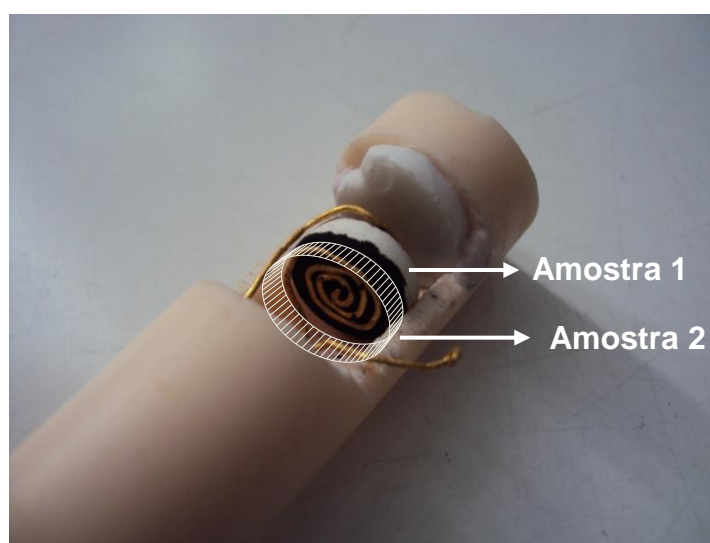


A espectroscopia de impedância revela-se altamente apropriada à caracterização destes sistemas visto que os fenómenos que as descrevem possuem frequências de relaxação diferindo em várias ordens de grandeza.[8]

Como é possível observar na Figura 7, cada arco possui uma resistência associada que é lida com base na ou nas intersecções sucessivas dos arcos com o eixo Z'. A capacidade associada a cada circuito pode ser acedida com base na frequência de relaxação de cada arco e respectiva resistência, recorrendo à equação 15. Os espectros interpretam-se com mais rigor recorrendo a ajustes por regressão entre o comportamento modelo do circuito equivalente e os resultados experimentais.[8]

## 5.2. Sobre a análise dos espectros de impedância

As medições de espectroscopia de impedância electroquímica foram efectuadas recorrendo a um analisador de impedância Hewlett Packard 4284A, entre 20 Hz e 1 MHz, com uma tensão sinusoidal de amplitude 0,5 V, a 480, 500, 520, 540, 560, 580 e 600 °C (com 20 min de estabilização a cada temperatura). As amostras foram caracterizadas duas a duas num porta-amostras de alumina, sendo as ligações eléctricas asseguradas por fios de ouro (diâmetro de 0,5 mm), de acordo com a configuração exposta na Figura 8.

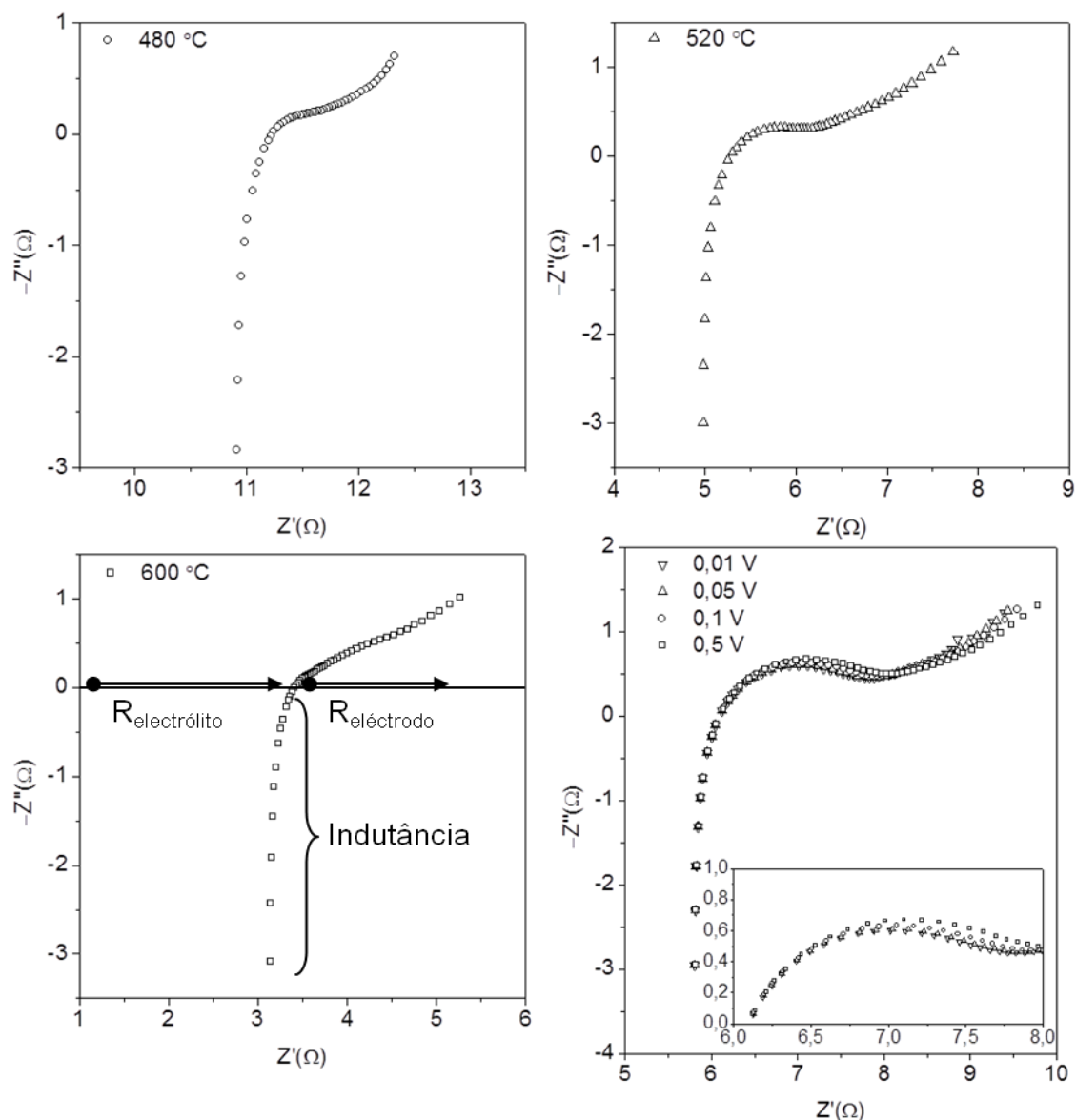


**Figura 8 - Porta-amostras de alumina utilizado nas medidas de espectroscopia de impedância.**

O porta-amostras foi introduzido num forno Carbolite MTF 10/25/130, ao qual foi acoplado um sistema de circulação de gases com caudal controlado. As atmosferas de teste foram aplicadas na seguinte ordem: O<sub>2</sub>, ar, árgon e CO<sub>2</sub>, com um caudal de 20 mL min<sup>-1</sup>.

A Figura 9 mostra espectros obtidos com eléctrodos à base de LaSFC60, a várias temperaturas, ilustrativos das curvas de impedância típicas registadas ao longo deste trabalho. De um modo geral, é possível distinguir dois regimes, um indutivo a alta frequência, associado aos fios de ouro em série com a amostra, e um capacitivo a frequência mais baixas, que traduz a resposta do eléctrodo. Isto mesmo é confirmado

pela não linearidade evidenciada pela impedância no regime capacitivo, que é claramente dependente da amplitude do sinal aplicado (Figura 9, 500 °C). A importância relativa da contribuição indutiva aumenta com a diminuição da impedância total da amostra, que por sua vez diminui com o aumento da temperatura, sendo predominante a frequências superiores a ~100 kHz a 480 °C, ou a 10 kHz a 600 °C. O valor de  $Z'$  na intercepção com eixo real ( $Z''=0$ ) separa os dois regimes e corresponde à resistência do electrólito (Figura 9, 600 °C). Esta diminui com o aumento da temperatura, traduzindo o aumento da condutividade do electrólito típico destes materiais.[7,29]



**Figura 9 - Espectros de impedância obtidos em ar com eléctrodos de LaSFC60 e utilizando uma amplitude de 0,5 V às temperaturas de 480, 520 e 600 °C. O último espectro, obtido a 500 °C, evidencia o papel de sinais de amplitude variável (0,01, 0,05, 0,1 e 0,5 V) no comportamento (de eléctrodo) da amostra.**

Como se pode ver por análise da Figura 9, os espectros de impedância podem apresentar aspectos muito mais complicados do que os anteriormente sugeridos quando

da apresentação dos circuitos equivalentes RC, o que implica a necessidade de recorrer a outros elementos de circuito que possam de algum modo exhibir comportamentos semelhantes ao da amostra, e procurar significado físico e/ou químico para as escolhas. Um exemplo que será apresentado mais adiante é o do elemento de fase constante (EFC), que é frequentemente usado em substituição dos condensadores já mencionados. Este elemento ajusta-se aos usuais desvios ao comportamento ideal de semi-círculo perfeito (associado aos circuitos RC), com a forma de arcos deprimidos. Uma justificação plausível para esta situação consiste em assumir uma distribuição de frequências de relaxação associadas à heterogeneidade de um determinado processo de polarização. A depressão dos arcos pode ser modelada substituindo o condensador no circuito da Figura 6 por um elemento de fase constante (EFC), cuja impedância é dada por

$$Z_{EFC} = \frac{1}{i\omega^n Q}, \quad \text{Equação 17}$$

onde Q é a pseudocapacidade e n é um expoente. Este expoente relaciona-se com o ângulo  $\alpha$  de desfasamento do semicírculo relativamente ao eixo real através de  $\alpha=(1-n)90^\circ$ , sendo que  $0 < n \leq 1$ . Um EFC traduz o comportamento de um condensador puro para  $n=1$  e assume a forma de um elemento de Warburg de difusão infinita para  $n=0,5$ .



### III. Apresentação e discussão de resultados

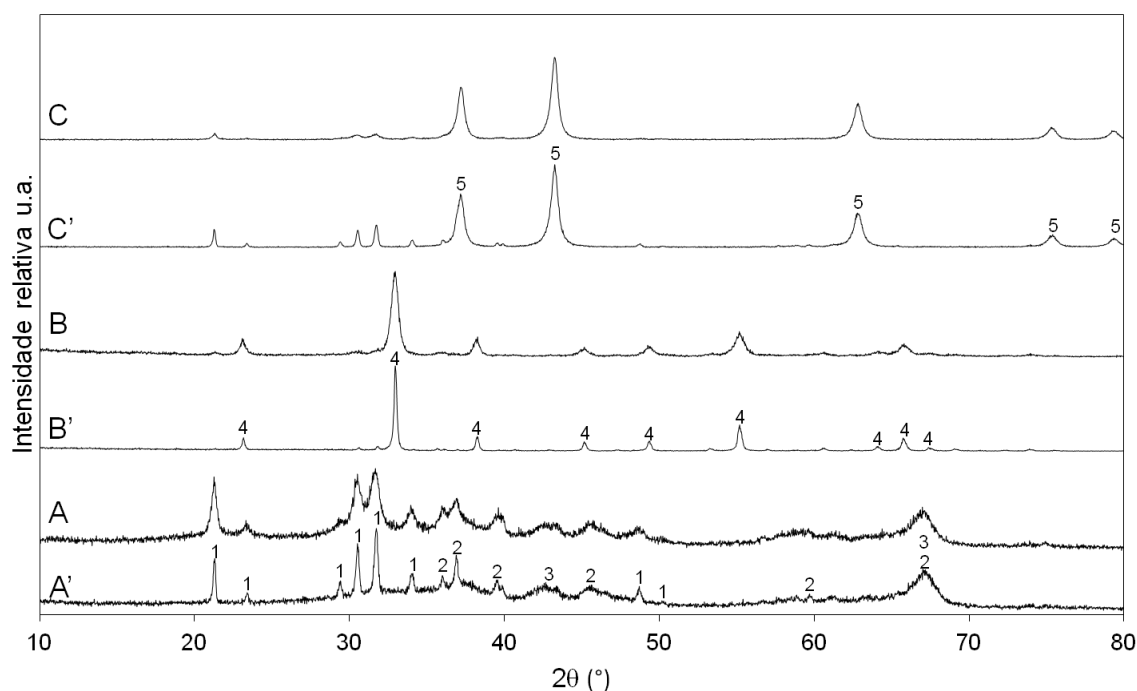
Neste capítulo expõem-se os resultados obtidos com a síntese de materiais de eléctrodo, especificamente os difractogramas obtidos após alguns ciclos de calcinação. Os materiais de eléctrodo foram seleccionados para testes de reactividade consoante o seu grau de pureza, determinado pela análise dos difractogramas após calcinação (síntese), já que precursores envolvendo diversas fases iriam necessariamente tornar muito complexa a análise de eventuais resultados de reactividade.

Como já foi referido, foram também seleccionados para estes testes alguns óxidos mistos comerciais. Do conjunto de óxidos testados, só o LaC e o LaSFC foram escolhidos para a produção de células simétricas, atendendo à aparente inércia química quando em contacto com os carbonatos. O comportamento electroquímico de células com base nestes materiais de eléctrodo foi estudado através de espectroscopia de impedância.

Apresentam-se ainda fotomicrografias e espectros obtidos por MEV e EEDRX, respectivamente, de modo a compreender a relação entre a microestrutura e os fenómenos electroquímicos responsáveis pelo desempenho das células.

#### 1. Síntese de materiais de eléctrodo

Na Figura 10 apresentam-se os difractogramas de raios-X obtidos após 180 minutos de moagem de alta energia das misturas Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+LC, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+LC e NiO+LC.



**Figura 10 - Difractogramas de raios-X das misturas (A, A') Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+LC, (B, B') Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+LC e (C, C') NiO+LC, obtidos (A', B', C') antes e (A, B, C) após 180 minutos de moagem de alta energia: 1 - Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (ficha JCPDS nº 01-083-1454), 2 - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tetragonal (ficha JCPDS nº 01-046-1131), 3 - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cúbica (ficha JCPDS nº 01-004-0880), 4 - Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ficha JCPDS nº 01-073-1826), 5 - NiO (ficha JCPDS nº 01-089-7131).**

É possível observar que em nenhum dos casos ocorreu a formação da fase pretendida ( $\text{LiAlO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  e  $\text{LiNiO}_2$ ), identificando-se nos espectros apenas os picos característicos dos respectivos precursores. Os difractogramas das misturas com  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  e  $\text{NiO}$  são dominados pelos picos destas fases, de maior intensidade. A menor intensidade relativa dos picos do LC sugere um grau de cristalinidade comparativamente inferior ao dos óxidos, aliás já observável na mistura inicial (Figura 10). Analisando o conjunto de difractogramas obtidos com tempos de moagem inferiores (Figura 27 - Anexos), verifica-se um decréscimo progressivo da intensidade dos picos de cada mistura ao longo do tempo de moagem, justificável pela redução do tamanho de cristalite. O espectro da mistura com  $\text{Al}_2\text{O}_3$  é qualitativamente distinto dos anteriores, sendo neste caso a intensidade relativa dos picos do óxido inferior à dos picos característicos do LC, o que se deve ao baixo grau de cristalinidade da alumina de transição inicial, obtida por arrefecimento rápido após a decomposição térmica de  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . O efeito da moagem, contudo, é semelhante, observando-se apenas uma diminuição da intensidade dos picos.

A elevada estabilidade química do carbonato de lítio pode ser o factor determinante da baixa reactividade mecanoquímica evidenciada por estes resultados. A utilização de precursores alternativos ( $\text{LiOH}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$  ou  $\text{Li}_2\text{O}_2$ ) é uma das soluções possíveis para ultrapassar esta limitação. Contudo, perante a incerteza associada à investigação de um novo método e a necessidade da execução atempada do programa de trabalhos, optou-se pela via da reacção no estado sólido convencional por tratamentos térmicos a alta temperatura, como método de síntese dos materiais de eléctrodo.

A investigação das condições de queima óptimas para obtenção das fases pretendidas partiu de dados da literatura [35-39] e passou pela realização de uma série de tratamentos térmicos, utilizando-se a DRX como meio de monitorização da formação do(s) produto(s) de reacção. Das condições apresentadas na Tabela 3, considera-se óptimo o tratamento que minimiza a formação de fases secundárias, destacado a negrito nessa Tabela e cujos DRX são mostrados na Figura 11.

**Tabela 3 - Resumo das condições de calcinação de cada mistura de precursores associada às fases identificadas por DRX. Os resultados acentuados a negrito correspondem aos difractogramas apresentados na Figura 11.**

Precursores	Condições de calcinação	Fases identificadas por DRX*
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Li}_2\text{CO}_3$	800 °C 2 h	$\text{LiAlO}_2$ , ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )
	850 °C 2 h	$\text{LiAlO}_2$ , ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )
	850 °C 2 h + 2 h + 15 h	$\text{LiAlO}_2$ , ( $\text{Li}_2\text{CO}_3^{**}$ , $\text{Al}_2\text{O}_3^{**}$ )
	<b>800 °C 10 h</b>	<b><math>\text{LiAlO}_2</math>, (<math>\text{Li}_2\text{CO}_3^{**}</math>)</b>
	850 °C 10 h	$\text{LiAlO}_2$ , ( $\text{Li}_2\text{CO}_3^{**}$ )
$\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{Li}_2\text{CO}_3$	500 °C 2 h	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , $\text{Mn}_2\text{O}_3$
	550 °C 2 h	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , $\text{Mn}_2\text{O}_3$
	550 °C 2 h + 2 h + 15 h	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ )
	500 °C 10 h	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , $\text{Mn}_2\text{O}_3$
	<b>550 °C 10 h</b>	<b><math>\text{LiMn}_2\text{O}_4</math>, (<math>\text{Mn}_2\text{O}_3</math>)</b>
	550 °C 10 h + 10 h	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ )

**Tabela 3 (cont) - Tabela resumo das condições de calcinação de cada mistura de precursores associada às fases identificadas por DRX. Os resultados acentuados a negrito correspondem aos difractogramas apresentados na Figura 11.**

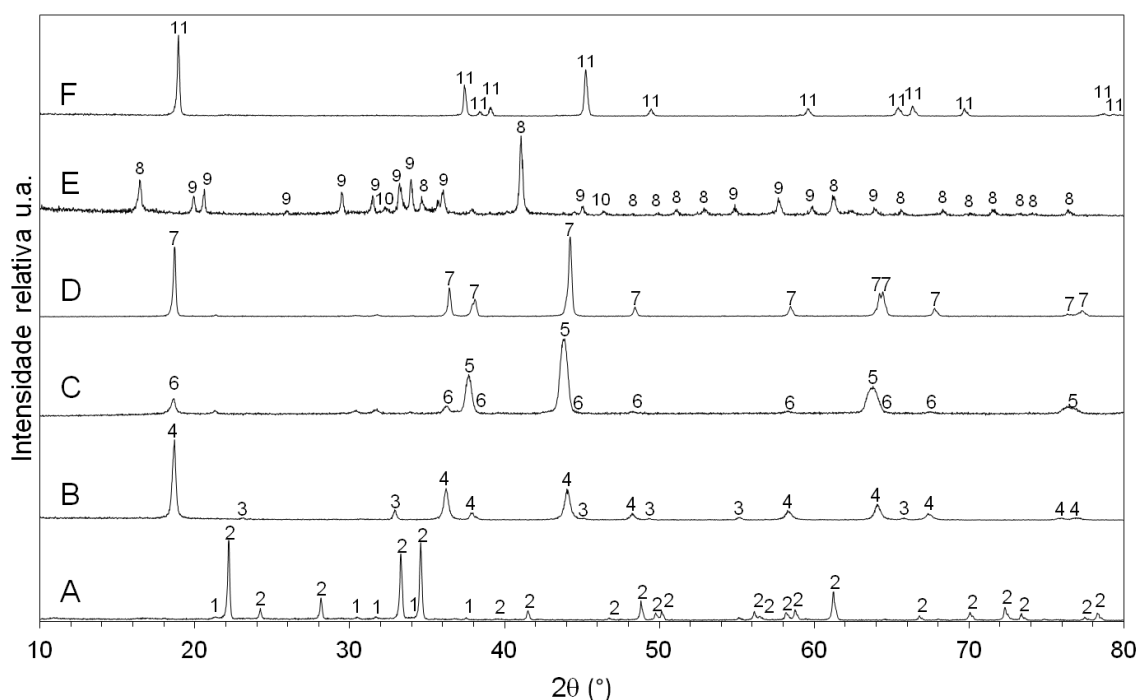
Precursores	Condições de calcinação	Fases identificadas por DRX*
NiO + Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	750 °C 30 min	Li <sub>0,4</sub> Ni <sub>1,6</sub> O <sub>2</sub> , (Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )
	750 °C 2 h	Li <sub>0,524</sub> Ni <sub>1,476</sub> O <sub>2</sub> , (Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )
	<b>800 °C 1 h</b>	<b>Li<sub>0,4</sub>Ni<sub>1,6</sub>O<sub>2</sub> (Li<sub>2</sub>Ni<sub>8</sub>O<sub>10</sub>, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)</b>
NiO + LiOH	750 °C 30 min	Li <sub>0,92</sub> Ni <sub>1,08</sub> O <sub>2</sub> , (Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> **)
	750 °C 2 h	Li <sub>0,92</sub> Ni <sub>1,08</sub> O <sub>2</sub> , (Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> **)
	<b>800 °C 1 h</b>	<b>Li<sub>0,92</sub>Ni<sub>1,08</sub>O<sub>2</sub>, (Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>**)</b>
	800 °C 2 h	Li <sub>0,92</sub> Ni <sub>1,08</sub> O <sub>2</sub> , (Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> **)
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	<b>700 °C 1 h</b>	<b>NaFeO<sub>2</sub>, αNaFeO<sub>2</sub>, (NaO<sub>2</sub>**)</b>
	700 °C 2 h	NaFeO <sub>2</sub> , Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	800 °C 12 h	LiCoO <sub>2</sub> , (Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> **)
	<b>850 °C 2 h</b>	<b>LiCoO<sub>2</sub></b>

\*fases secundárias entre parêntesis.

\*\*fase minoritária (menos de 5% de intensidade relativa).

De um modo geral, estes resultados demonstram que os óxidos mistos pretendidos foram sintetizados, embora com diferenças nas condições de queima e no grau de pureza do produto final. A presença de fases secundárias resultantes da reacção incompleta dos precursores (ex.: Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), ou de fases metaestáveis típicas de temperatura elevada (NaFeO<sub>2</sub> ortorrômbico), vêm confirmar as limitações do método cerâmico convencional para a síntese de compostos cujos componentes tendem a decompor e a volatilizar a temperaturas relativamente baixas, nomeadamente o LC (funde e começa decompor a 720 °C) e o NC (a 850 °C).[40]

Dos casos apresentados, realçam-se, pela maior complexidade e diversidade de comportamentos, as misturas de carbonatos com os óxidos de metais de transição NiO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. No primeiro caso, a utilização de LC como precursor conduziu à formação de compostos do tipo Li<sub>x</sub>Ni<sub>2-x</sub>O<sub>2</sub> ricos em Ni (x≅0,5), longe da estequiometria LiNiO<sub>2</sub> pretendida (Figura 11, espectro C). No entanto, verificou-se que substituindo LC por LiOH como precursor foi possível obter uma fase consideravelmente mais rica em Li (Figura 11, D), a qual é aparentemente mais estável, atendendo a que foi obtida na maioria das condições de calcinação exploradas Tabela 3). O produto da reacção entre o NC e o Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, apesar de corresponder à estequiometria esperada, NaFeO<sub>2</sub>, é extremamente dependente da temperatura de calcinação, cristalizando numa mistura da fase romboédrica αNaFeO<sub>2</sub> de baixa temperatura e da ortorrômbica, que se forma a alta temperatura (Figura 11, E). A mistura Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>+LC é, do ponto de vista da reactividade, a mais bem comportada, obtendo-se o LiCoO<sub>2</sub> sem a presença de fases secundárias.



Por último, refira-se, que nos casos em que se detectou a presença de reagentes não combinados (LC), o seu impacto nas fases subsequentes do estudo não é relevante, uma vez que o carbonato de lítio é um dos componentes do electrólito compósito, com o qual se avaliou a compatibilidade química e com o qual o eléctrodo estará obviamente em contacto. De resto, a compatibilidade destes materiais baseados em Li ou Na com o electrólito está, à partida, assegurada, ainda que para cada caso se possam esperar desvios estequiométricos em função da composição da mistura de carbonatos do electrólito.

O sucesso dos ensaios de reactividade com alguns dos materiais de eléctrodo usados nas PCOS (secção seguinte), disponíveis sob a forma de pós comerciais, conjugado com as dificuldades e demora na obtenção de fases puras nestas famílias de materiais mais próximas das baterias de Li, e a necessidade de limitar a diversidade de combinações de materiais em estudo, justificou o desenvolvimento do trabalho referido nas secções seguintes e a interrupção da actividade em torno da maioria destes óxidos mistos de Li ou Na e metais de transição.



## 2. Reactividade eléctrodo/electrólito

A avaliação da compatibilidade termoquímica de materiais de eléctrodo normalmente utilizados em PCOS com os carbonatos centrou-se no estudo da reactividade entre esses materiais e uma mistura de NC e LC (razão molar NC/LC=2:1), avaliando-se eventuais produtos de reacção por DRX. Os óxidos aqui ensaiados enquadram-se numa família genérica de materiais com estrutura tipo perovskite, à base de lantânio e de um metal de transição, nomeadamente o Mn (composição LaSM), Co (LaSC) e Fe (LaSFC) (ver Tabela 1 para detalhes sobre a composição destes materiais).

Na Figura 12 apresentam-se os difractogramas obtidos após os testes de reactividade dos óxidos LaSM e LaSC, que apontam para a estabilidade química reduzida destes óxidos, associada ao aparecimento de segundas fases. De facto, após o ensaio de reactividade a 650 °C 15 h, verifica-se que o LaSC não é estável nestas condições de operação, tendo sido identificada a presença das fases secundárias e SrCO<sub>3</sub>, LiCoO<sub>2</sub> e La<sub>2</sub>Li<sub>0,5</sub>Co<sub>0,5</sub>O<sub>4</sub> (Figura 12, espectro B'). Pode pois concluir-se que o Li tende a reagir fortemente com o Co e o La, promovendo a precipitação de carbonato de estrôncio.

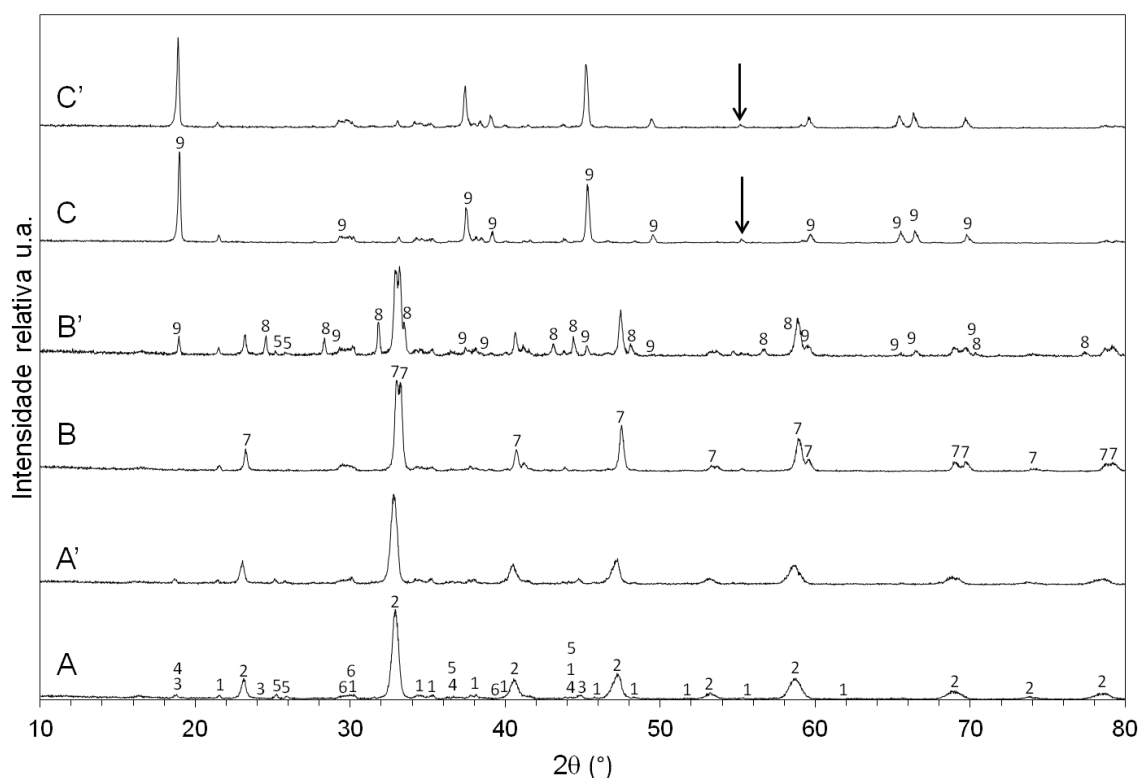
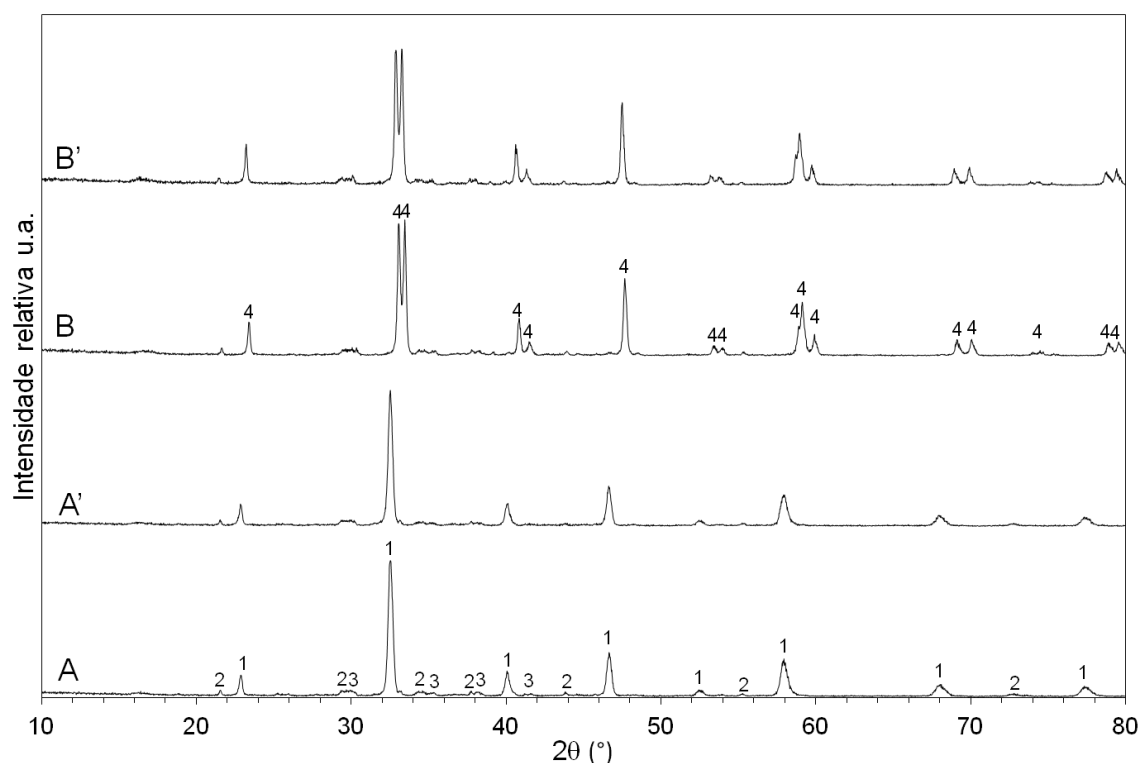


Figura 12 - Difractogramas de raios-X obtidos após os testes de reactividade de LaSM (A - 600 °C, A' - 650 °C), LaSC (B - 600 °C, B' - 650 °C) e LCo (C - 600 °C, C' - 650 °C), com um patamar isotérmico de 15 h para cada temperatura: 1 - Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/NaLiCO<sub>3</sub> (fichas JCPDS nº 01-072-3647/00-034-1193), 2 - La<sub>0,7</sub>Sr<sub>0,3</sub>MnO<sub>3</sub> (ficha JCPDS nº 01-072-8081), 3 - Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> (ficha JCPDS nº 01-073-0152), 4 - LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (ficha JCPDS nº 01-070-8342), 5 - SrCO<sub>3</sub> (ficha JCPDS nº 99-000-3543), 6 - La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ficha JCPDS nº 01-074-1144), 7 - La<sub>0,86</sub>Sr<sub>0,14</sub>CoO<sub>3</sub> (ficha JCPDS nº 01-072-7891), 8 - La<sub>2</sub>Li<sub>0,5</sub>Co<sub>0,5</sub>O<sub>4</sub> (ficha JCPDS nº 01-083-1842), 9 - LiCoO<sub>2</sub> (ficha JCPDS nº 01-076-3172). As setas apontam para um pico de uma fase não identificada.

Note-se que a 600 °C não há qualquer evidência de reacção entre o LaSC e o carbonato, o que não acontece com o LaSM, que logo a esta temperatura reage com o Li para formar  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  e  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , acompanhado da precipitação de  $\text{SrCO}_3$  e  $\text{La}_2\text{O}_3$  (Figura 12, A e 12, A'). Verifica-se ainda que o  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  e o  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  reagem entre si formando  $\text{LiNaCO}_3$ , o que era expectável.

Foram igualmente realizados testes entre LCo e a mistura de carbonatos rica em NC. Os espectros obtidos sugerem uma interacção reduzida, ainda que a presença de um pico de baixa intensidade a  $2\theta \cong 55^\circ$  (indicada com uma seta na Figura 12, C e C') possa indiciar reacção. Contudo, não foi possível associar este pico a nenhuma fase conhecida mantendo critérios racionais de pesquisa. A possibilidade de uma contaminação não pode ser descartada, carecendo, todavia, de confirmação.

Em princípio, a extensão da reacção entre o LaSM e LaSC e os carbonatos pode conduzir a importantes alterações morfológicas e composicionais com consequências negativas para o desempenho de eléctrodo. Em face deste resultado pouco satisfatório, ambos os óxidos foram descartados nas fases seguintes do estudo. Neste sentido, materiais estáveis em contacto com o electrólito são obviamente preferíveis.



**Figura 13 - Difractogramas de raios-X obtidos após os ensaios de reactividade de LaSFC (A - 600 °C, A' - 650 °C) e LaC (B - 600 °C, B' - 650 °C), com um patamar isotérmico de 15 h para cada temperatura. As fases identificadas correspondem aos números: 1 -  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$  (ficha JCPDS nº 01-089-1268), 2 -  $\text{LiNaCO}_3$  (ficha JCPDS nº 01-084-2168), 3 -  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (ficha JCPDS nº 99-000-2592), 4 -  $\text{LaCoO}_3$  (ficha JCPDS nº 01-084-0848).**

Na Figura 13 apresentam-se os difractogramas obtidos após os testes de reactividade das composições com LaSFC (A e A') e LaC (B e B'). Os resultados indicam uma aparente estabilidade química, em condições de operação idênticas às das PCCF. Além da formação expectável de  $\text{LiNaCO}_3$ , não foram identificadas fases que indiquem que os óxidos sofreram degradação. Assim, os óxidos LaSFC e LaC foram seleccionados

como materiais de eléctrodo, sendo o seu comportamento electroquímico analisado por espectroscopia de impedância.

### 3. Eléctrodos compósitos

Se por um lado apenas dois materiais se revelaram quimicamente compatíveis com o electrólito, a funcionalização destes implica o seu processamento enquanto compósitos. Para além do controle da porosidade, em princípio dificultado pela adição da fase carbonato, torna-se necessário conhecer o efeito da composição, tanto da fracção da fase condutora electrónica como da segunda fase inorgânica normalmente presente no electrólito (CGO), que é condutora de iões óxido. Além disso, não existe, até agora, na literatura nenhuma abordagem suficientemente esclarecedora dos possíveis efeitos destes factores no desempenho deste tipo de eléctrodos, o que reforça a importância da sua abordagem no âmbito deste trabalho.

Para o estudo do comportamento electroquímico dos eléctrodos foram preparadas duas séries de compósitos baseados no LaC e no LaSFC, incluindo materiais com diferentes fracções volúmicas do óxido, conforme se apresenta na Tabela 4. Deve notar-se que fracções ponderais de carbonato de 40, 50 e 60% correspondem aproximadamente a 15, 25 e 30% em volume, respectivamente.

**Tabela 4 - Sumário das composições de eléctrodo, respectivos acrónimos e condições de sinterização nas células simétricas (fracções ponderais).**

Composições	Acrónimo	Condições de deposição
40%LaC + 60%NC/LC(1:1)	LaC40	Deposição por co-prensagem, sinterização a 690 °C 1 h, 3 °C min <sup>-1</sup> em aquecimento, 1 °C min <sup>-1</sup> em arrefecimento.
60%LaC + 40%NC/LC(1:1)	LaC60	
40%LaC + 10%CGO + 50%NC/LC(1:1)	LaC40CGO10	
40%LaC + 20%CGO + 40%NC/LC(1:1)	LaC40CGO20	
40%LaSFC + 60%NC/LC(1:1)	LaSFC40	
60%LaSFC + 40%NC/LC(1:1)	LaSFC60	

Os espectros de impedância foram obtidos de forma sistemática num intervalo de temperaturas entre 480 e 600 °C e em quatro atmosferas diferentes, incluindo oxigénio, ar, argon e dióxido de carbono. A apresentação do extenso conjunto de resultados, obtidos a partir da combinação do número de compósitos e condições ambientais testadas, é sistematizada para as duas séries de compósitos de modo a avaliar os efeitos da temperatura, atmosfera, fracção volúmica da fase condutora electrónica e da adição de uma fase condutora de iões óxido. Finalmente, procede-se à análise comparada do desempenho das duas séries, tendo como referência o comportamento de eléctrodos de ouro.

### 3.1. Impedância de eléctrodos à base de $\text{LaCoO}_{3-\delta}$

Na Figura 14 apresentam-se os espectros de impedância electroquímica obtidos com células simétricas com eléctrodos compósitos de LaC40 e LaC60, em atmosfera de  $\text{CO}_2$ , às temperaturas de 480, 520 e 600 °C. Estes espectros apresentam a forma típica encontrada nestes materiais,[7] onde se podem identificar uma resposta indutiva, associada aos fios de ouro, e a resposta capacitiva do eléctrodo, na qual se foca esta análise.

De um modo geral, a impedância do eléctrodo apresenta duas contribuições capacitivas, com maior ou menor grau de sobreposição, dependendo do tipo de eléctrodo e em função das condições do ensaio. A alta frequência, a resposta é dominada por um semicírculo cuja amplitude diminui com o aumento da temperatura. A contribuição de baixa frequência descreve um arco incompleto e de grande amplitude às temperaturas superiores a 500 °C, que, a baixa temperatura (480-500 °C), assume a forma de uma recta com um ângulo de 45 ° com o eixo real, típica de um processo controlado por difusão. A importante modificação da impedância a baixa frequência observada na gama de temperaturas referida sugere uma correlação estreita com a fusão dos carbonatos presentes no eléctrodo compósito (500 °C) e o consequente aumento drástico de condutividade. De forma análoga, a resistência do electrólito diminui de forma acentuada para temperaturas superiores a ~500 °C.

A amplitude do semicírculo de alta frequência também diminui com o aumento de temperatura, mas neste caso de forma gradual, sem a transição acentuada observada na contribuição de baixa frequência. Neste caso, porém, não existe uma correlação clara entre a fracção de LaC e a impedância, pelo menos na atmosfera de  $\text{CO}_2$  em que foram obtidos os espectros da Figura 14. Este facto pode reflectir a baixa concentração de espécies electroactivas (oxigénio) nesta composição gasosa.

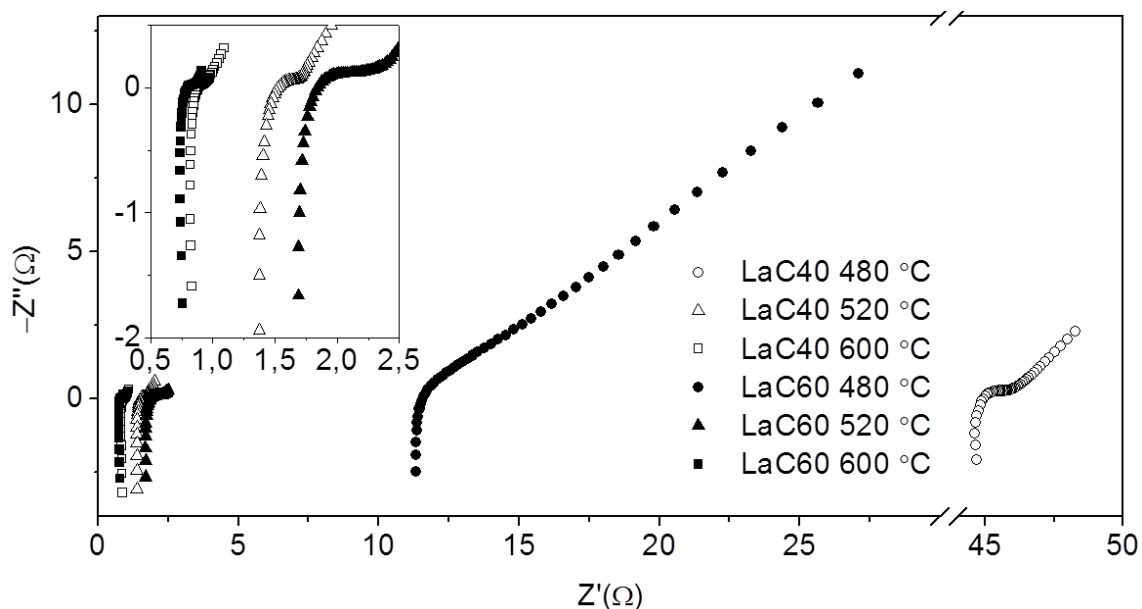
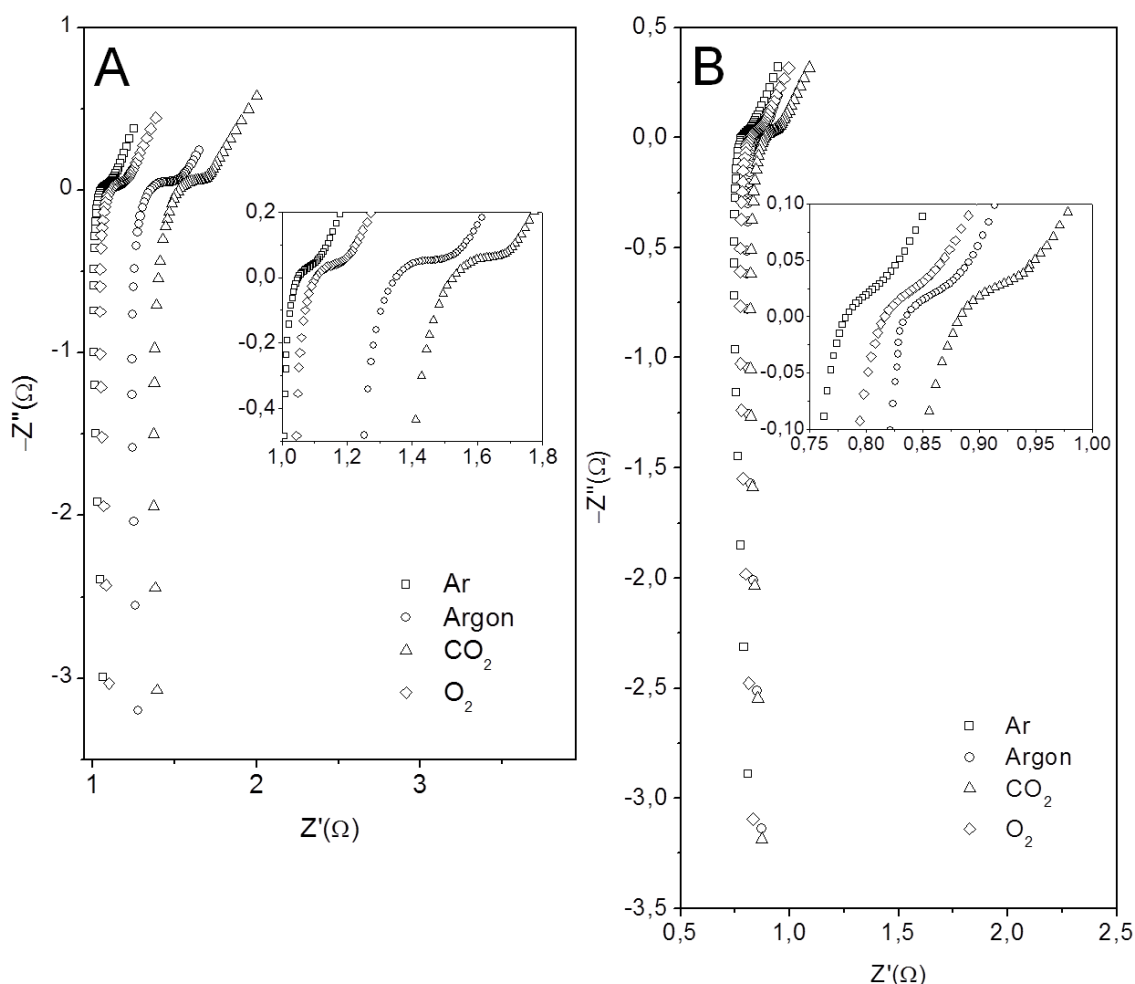


Figura 14 - Espectros de impedância obtidos em  $\text{CO}_2$  com os eléctrodos LaC40 e LaC60 às temperaturas de 480, 520 e 600 °C.

Na Figura 15 encontram-se representados os espectros de impedância do eléctrodo LaC40 obtido em CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, árgon e ar. Pode ver-se que a amplitude da contribuição de alta frequência diminui de forma significativa nas atmosferas com pressão parcial de oxigénio elevada (ar e O<sub>2</sub>), o que demonstra o importante papel desta espécie nos processos de eléctrodo. A diminuição da impedância de eléctrodo é acompanhada por uma marcada diminuição da resistência do electrólito, o que aponta para a incorporação de espécies iónicas carregadas. De facto, verificou-se também que a impedância mais baixa foi sempre observada em ar, o que, se de algum modo representa uma inversão à mencionada tendência, também indicia um mecanismo que envolve outra(s) espécie(s) presentes apenas no ar, fundamentalmente CO<sub>2</sub> e vapor de água. Em qualquer dos casos, este conjunto de observações aponta para uma forte correlação entre a impedância do semicírculo de alta frequência e a reacção de redução do oxigénio (transferência de carga), podendo este incorporar-se directamente no electrólito (em solução no carbonato fundido), ou ter um papel importante na formação de outras espécies, nomeadamente o ião carbonato, através da reacção com o CO<sub>2</sub> (Equação 7).

Nesta linha de análise e para simplificar a terminologia, designar-se-á doravante o semicírculo de alta frequência como uma impedância de transferência de carga e o fenómeno de baixa frequência como uma impedância de difusão.



**Figura 15 - Espectros de impedância electroquímica obtidos com células simétricas de LaC40 às temperaturas de 520 (A) e 600 °C (B), em atmosferas de O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, árgon, e ar.**

A adição de CGO ao cátodo com base em LaC40, em substituição de carbonato, conduz ao aumento tanto da impedância do eléctrodo como da resistência do electrólito, em todas as atmosferas e temperaturas testadas.

A Figura 16 ilustra o efeito à temperatura de 520 °C e em atmosfera de CO<sub>2</sub>. O aumento da resistência do electrólito poderá dever-se à diminuição da fracção de fase líquida no eléctrodo, mas o facto de se não se encontrar uma relação de proporcionalidade com o teor de CGO adicionado sugere alterações microestruturais mais complexas. Apesar de ambos os compósitos com CGO apresentaram impedâncias de difusão claramente superiores à do eléctrodo sem CGO, o compósito com 10% de CGO é manifestamente o pior dos três materiais analisados. Pelo contrário, e apesar da crescente sobreposição dos dois fenómenos de eléctrodo, a impedância de transferência da carga tende a aumentar com o aumento do teor em CGO. Esta apreciação qualitativa, que é reforçada pela análise quantitativa apresentada na secção 3.3, vem reforçar a importância do controle microestrutural e da composição destes materiais.

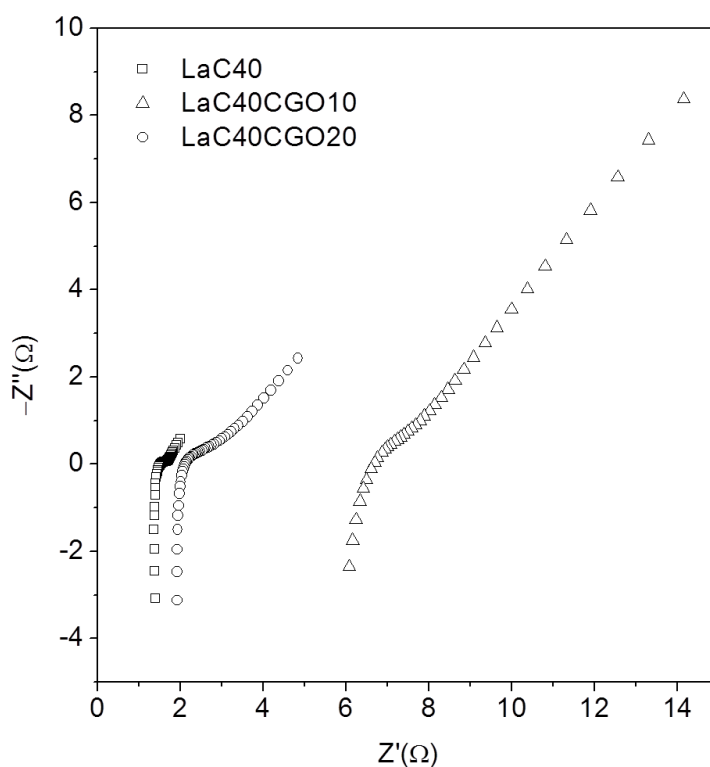


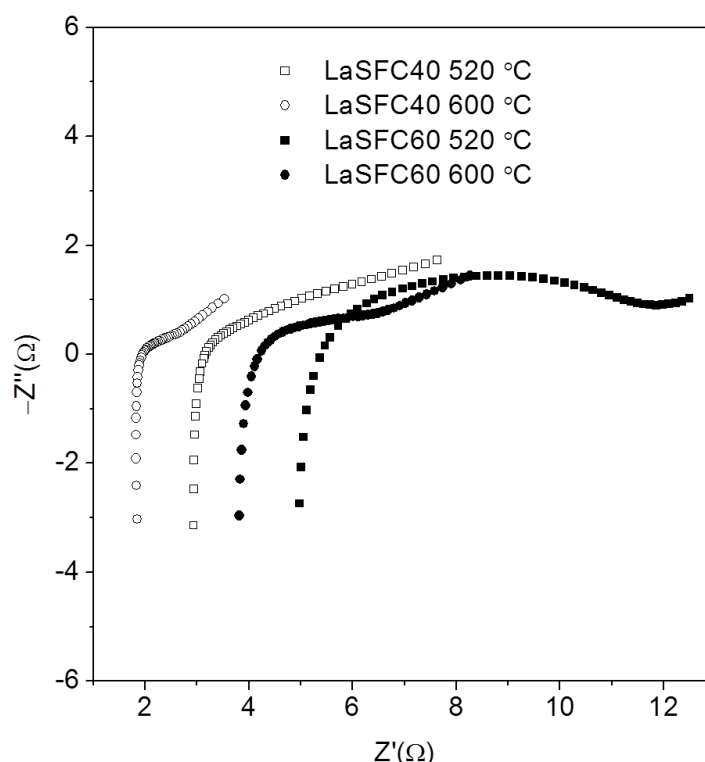
Figura 16 - Espectros de impedância electroquímica das células simétricas de composições LaC40, LaC40CGO10 e LC40CGO20 à temperatura de 520 °C, em CO<sub>2</sub>.

### 3.2. Impedância de eléctrodos à base de $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$

A Figura 17 apresenta os espectros de impedância associados às células simétricas de cátodos de LaSFC40 e LaSFC60, às temperaturas de 520 e 600 °C, em atmosfera de CO<sub>2</sub>. É possível observar que os espectros de impedância apresentam algumas características em comum com os eléctrodos baseados em LaC, nomeadamente no que respeita à componente capacitiva do diagrama. Esta compreende

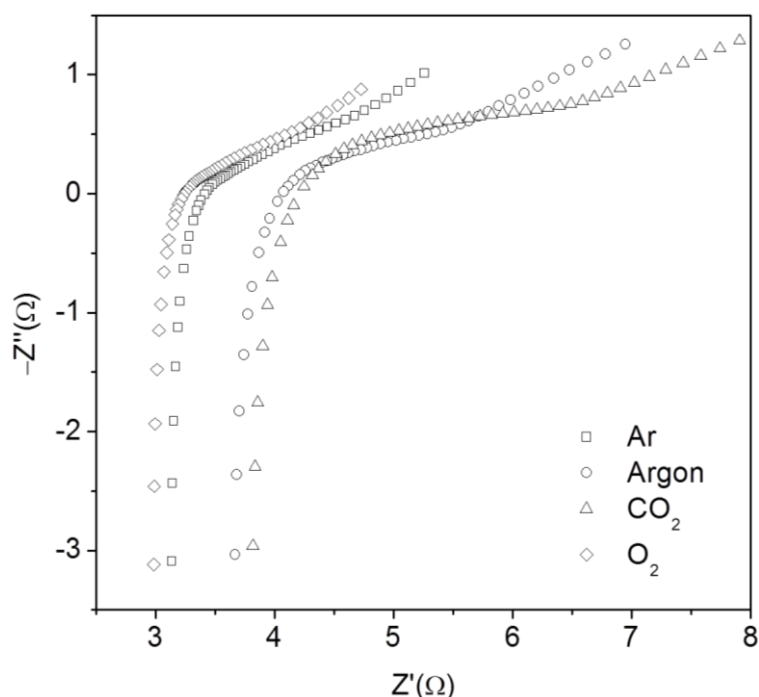
também duas contribuições a alta e baixa frequência que, pelas razões invocadas anteriormente, continuaremos a designar por impedância de transferência de carga e impedância de difusão. As duas contribuições apresentam-se menos sobrepostas a baixa temperatura e nos compósitos com maior fracção de LaSFC. No caso da célula com eléctrodos de LaSFC60 a 520 °C, o espectro é dominado pela impedância da transferência de carga, sendo a contribuição da difusão identificável pela presença de uma pequena cauda na gama de frequências mais baixa. A amplitude do semicírculo associado à transferência de carga diminui de forma significativa com o aumento da temperatura, de tal modo que a contribuição relativa da impedância de difusão é claramente visível no espectro obtido a 600 °C.

Outra característica importante evidenciada pela Figura 17 é a maior resistência do electrólito da célula LaSFC60, o que se pode explicar atendendo à menor fracção volúmica de carbonato nestes compósitos (~15% vs. ~35% no LaSFC40).



**Figura 17 - Espectros de impedância electroquímica das células simétricas de composições LaSFC40 e LaSFC60 às temperaturas de 520 e 600 °C, em CO<sub>2</sub>.**

A pO<sub>2</sub> tem também um importante efeito no comportamento das células com eléctrodos de LaSFC (Figura 18). Os valores de resistência do electrólito e a impedância de difusão sugerem a tipificação de dois comportamentos: em ar e oxigénio, por um lado, e CO<sub>2</sub> e árgon, por outro. No entanto, a impedância de transferência de carga tende a diminuir de forma progressiva com a sucessão de atmosferas CO<sub>2</sub>, árgon, ar e oxigénio, o que ocorre em paralelo com uma cada vez maior sobreposição com a impedância de difusão.



**Figura 18 - Espectros de impedância electroquímica de LaSFC60 à temperatura de 600 °C, em atmosferas de O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, árgon e ar.**

### 3.3. Um modelo de circuito equivalente

A série de contribuições para a impedância total do sistema podem ser modeladas com base no circuito equivalente apresentado na Figura 19, o qual permite caracterizar fisicamente os espectros obtidos por espectroscopia de impedância electroquímica.

O modelo inclui a indutância (L) associada aos fios de ouros (cuja resistência  $\cong 0,1 \Omega$  se despreza), a resistência do electrólito ( $R_{ele}$ ) e a impedância dos eléctrodos, com as contribuições dos processos de transferência de carga e difusão. Cada uma destas contribuições, por sua vez, é caracterizada por uma componente resistiva ( $R_{tc}$  e  $R_{dif}$ , respectivamente para a transferência de carga e a difusão) e capacitiva (modelada através dos elementos de fase constante (EFC<sub>tc</sub> e EFC<sub>dif</sub>)).

Este circuito equivalente mostrou-se adequado para descrever a maior parte dos espectros de impedância obtidos, embora com limitações a baixa frequência. O limite inferior da gama de frequências imposto pelo medidor de impedância utilizado neste trabalho (20 Hz) fez com que os espectros apresentem baixa resolução nessa região do espectro, que é dominada pela impedância de difusão. Esta limitação assume particular importância quando a sobreposição das duas contribuições do eléctrodo é grande. Nestes casos, a grande variabilidade e os elevados erros dos parâmetros de ajuste capacitivos ( $C_\phi$  e P), o que se agrava ainda mais no caso da resistência da difusão, impedem qualquer avaliação adicional. No entanto, os valores estimados da resistência do electrólito e da resistência da transferência (Tabela 5) são, de um modo geral coerentes, com a análise qualitativa feita nas duas secções anteriores



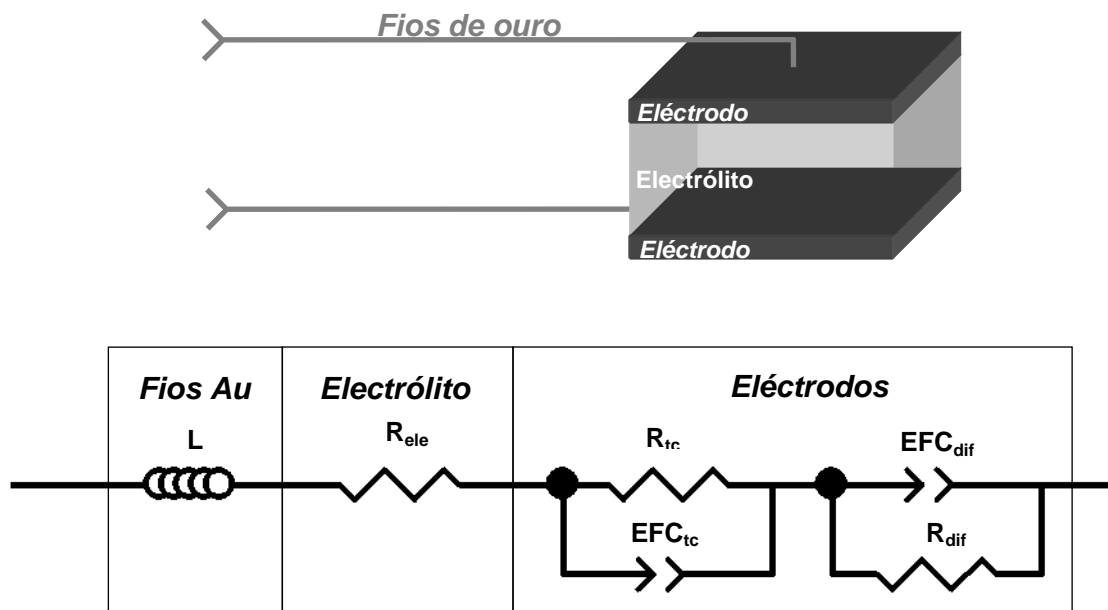


Figura 19 - Circuito equivalente utilizado para obter estimativas das resistências de transferência de carga ( $R_{tc}$ ) e do electrólito ( $R_{ele}$ ). Nos ajustes, a resistência da difusão ( $R_{dif}$ ) foi aproximada a um valor infinito ( $1 \times 10^{20} \Omega$ ).

Tabela 5 - Parâmetros de ajuste do circuito equivalente da Figura 19 aos espectros de impedância electroquímica. A resistência da difusão ( $R_{dif}$ ) tende para valores infinitos ( $1 \times 10^{20} \Omega$ ) em todos os casos.

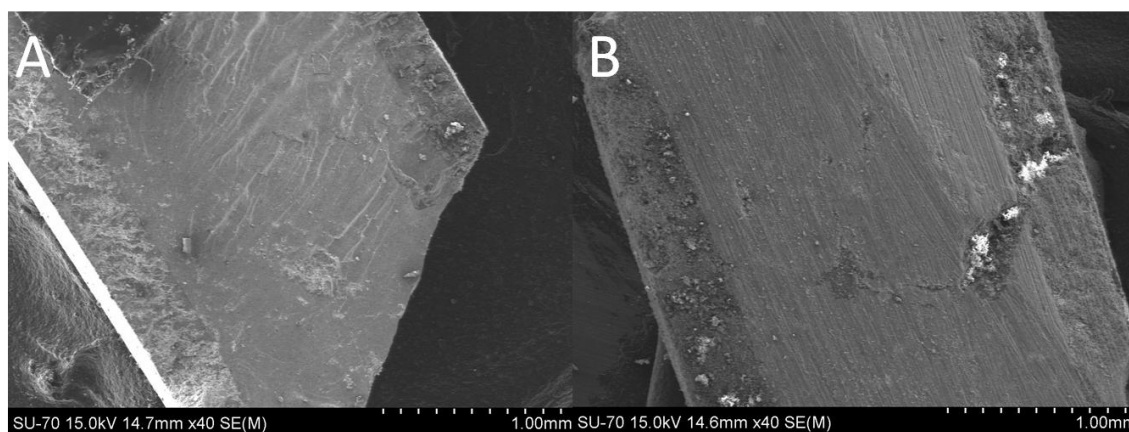
Eléctrodo e condições de medida	Parâmetros de ajuste ( $R_i$ em $\Omega$ , $Q$ em $S.s^n$ )					
	$R_{ele}$	$R_{tc}$	$Q_{tc}$	$n_{tc}$	$Q_{dif}$	$n_{dif}$
LaC40 CO <sub>2</sub> 480 °C	44,12	1,724	0,001	0,51	0,027	0,500
LaC40 CO <sub>2</sub> 520 °C	1,00	0,102	0,018	0,59	0,063	0,760
LaC40 CO <sub>2</sub> 600 °C	0,75	0,062	0,009	0,01	0,700	0,082
LaC60 CO <sub>2</sub> 520 °C	1,39	1,034	0,030	0,30	0,186	0,586
LaC40 ar 520 °C	0,98	0,164	0,130	0,37	0,055	0,797
LaC40 árgon 520 °C	1,28	0,408	0,004	0,50	0,055	0,688
LaC40 O <sub>2</sub> 520 °C	1,02	0,189	0,016	0,52	0,055	0,753
LaC40 ar 600 °C	0,75	0,062	0,009	0,70	0,082	0,739
LaC40 árgon 600 °C	0,80	0,105	0,158	0,44	0,098	0,825
LaC40 O <sub>2</sub> 600 °C	0,78	0,069	0,008	0,70	0,090	0,719
LaC60 CO <sub>2</sub> 600 °C	0,73	-	0,178	0,76	0,019	0,545
LaC60 CO <sub>2</sub> 520 °C	1,39	1,034	0,030	0,30	0,186	0,586
LaC60 CO <sub>2</sub> 480 °C	11,1	3,489	0,004	0,45	0,005	0,500

**Tabela 5 (cont) - Parâmetros de ajuste do circuito equivalente da Figura 19 aos espectros de impedância electroquímica. A resistência da difusão ( $R_{dif}$ ) tende para valores infinitos ( $1 \times 10^{20} \Omega$ ) em todos os casos.**

Eléctrodo e condições de medida	Parâmetros de ajuste ( $R_i$ em $\Omega$ , $Q$ em $S.s^n$ )					
	$R_{ele}$	$R_{tc}$	$Q_{tc}$	$n_{tc}$	$Q_{dif}$	$n_{dif}$
LaSFC60 O <sub>2</sub> 600 °C	2,62	0,529	0,001	0,50	0,122	0,31
LaSFC60 CO <sub>2</sub> 520 °C	4,22	6,830	0,001	0,45	0,199	0,20
LaSFC60 CO <sub>2</sub> 600 °C	3,08	4,097	0,008	0,32	0,035	0,51
LaC40CGO10 CO <sub>2</sub> 520 °C	5,94	1,013	$5,3 \times 10^{-6}$	0,85	0,002	0,55
LaC40CGO20 CO <sub>2</sub> 520 °C	1,78	1,454	0,026	0,35	0,021	0,58
LaSFC40 CO <sub>2</sub> 520 °C	2,85	3,30	0,089	0,44	0,055	0,41
LaSFC40 CO <sub>2</sub> 600 °C	1,79	0,345	0,005	0,60	0,088	0,39
LaSFC40 ar 600 °C	1,56	-	0,134	0,39	0,0002	0,88
LaSFC40 O <sub>2</sub> 600 °C	1,55	3,316	0,088	0,50	0,152	0,35
LaSFC40 árgon 600 °C	1,71	1,051	0,112	0,31	0,081	0,54

### 3.4. Microestrutura

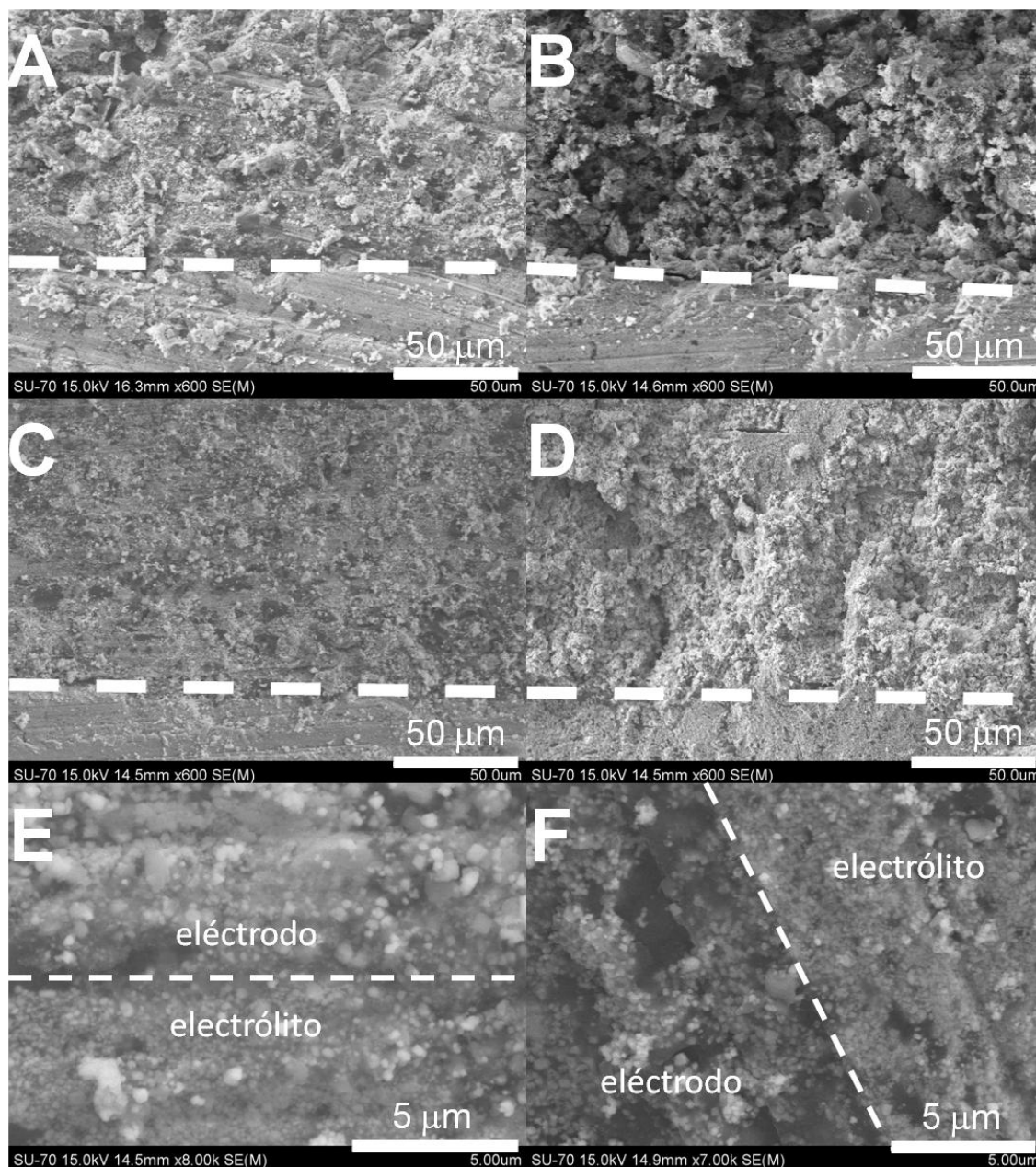
Na Figura 20 encontram-se as fotomicrografias da secção transversal das células simétricas com eléctrodos de LaSFC60 (A) e LaC60 (B), obtidas por MEV, onde é possível observar as interfaces electrólito/eléctrodo. As camadas de eléctrodo apresentam em ambos os casos uma espessura relativamente uniforme, sendo no primeiro de aproximadamente 350  $\mu m$  e no segundo de 410  $\mu m$ . Esta diferença indicia diferenças microestruturais importantes. A espessura do electrólito da célula de LaSFC60 é de 1,67 mm, e a espessura do electrólito de LaC60 é de 1,69 mm.



**Figura 20 - Fotomicrografia da secção transversal das células simétricas de (A) LaSFC60 e (B) LaC60.**

A Figura 21 A e B mostra que os eléctrodos LaC40 são mais densos do que os baseados no LaSFC, o que pode dificultar o transporte em fase gasosa e o acesso do gás à perovskite, diminuindo ainda de forma considerável a área superficial disponível

para as reacções electroquímicas. O aumento da fracção volúmica de LaC não tem efeitos aparentes na microestrutura destes eléctrodos. Pelo contrário, no caso dos eléctrodos de LaSFC, observa-se uma porosidade mais fina com o aumento da fracção de óxido.

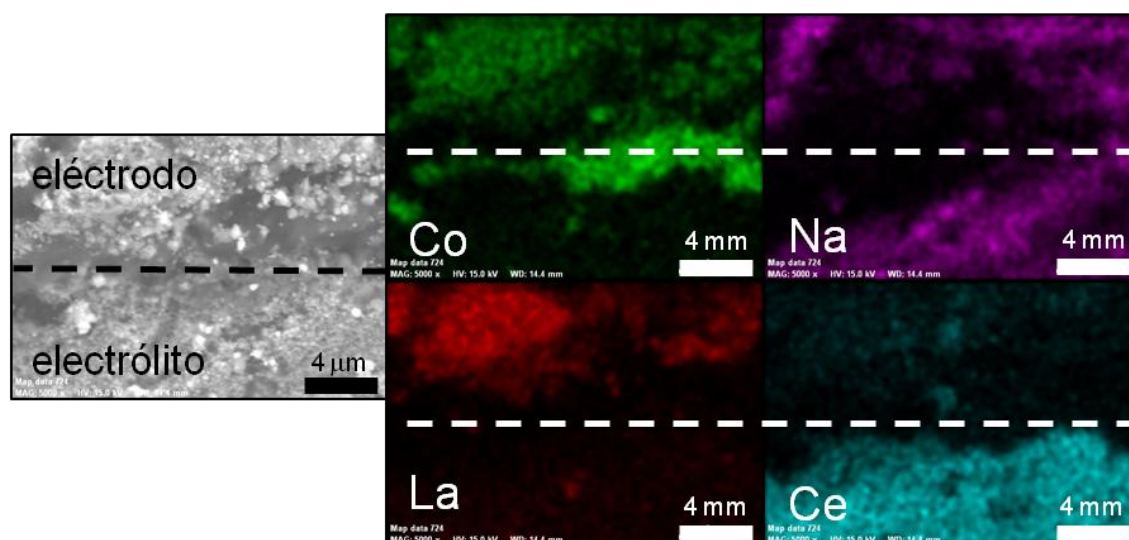


**Figura 21 - Fotomicrografias obtidas por MEV da interface electrólito-eléctrodo das secções transversais das células simétricas com eléctrodos de (A) LaC40, (B) LaSFC40, (C e E) LaC60 e (D e F) LaSFC60.**

Imagens obtidas com maior ampliação na região interfacial (Figura 21 E e F) evidenciam a excelente adesão entre o electrólito e os eléctrodos, no que a fase carbonato desempenha um papel fundamental, como de resto também na consolidação do próprio eléctrodo. A maior densidade dos eléctrodos de LaC é aqui bem visível, onde é notória a continuidade da matriz dos carbonatos entre o electrólito e o eléctrodo. Estas

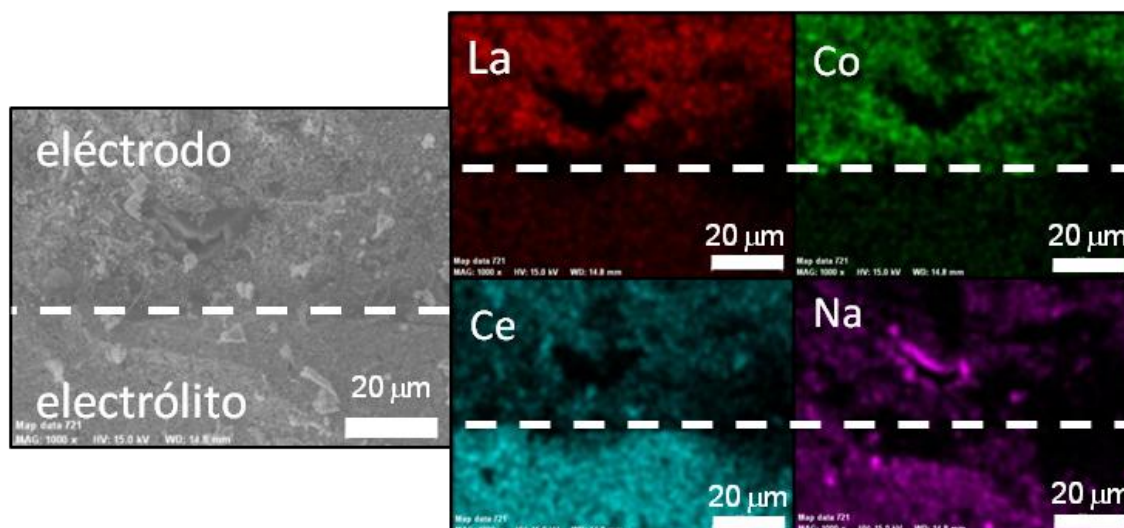
imagens mostram ainda que os eléctrodos LaC40 são mais densos do que os baseados em LaSFC, o que dificulta o transporte em fase gasosa e o acesso do gás à perovescite, diminuindo ainda de forma considerável a área superficial disponível para as reacções electroquímicas. O aumento da fracção volúmica de LaC não tem efeitos aparentes na microestrutura dos eléctrodos baseados nesta fase. Pelo contrário, no caso dos eléctrodos de LaSFC, observa-se uma distribuição mais fina da porosidade com o aumento da fracção de óxido.

As importantes e de algum modo surpreendentes diferenças microestruturais entre os cátodos à base de LaC e LaSFC são também visíveis ao nível da composição. Na Figura 22 encontram-se os mapas de concentração dos diferentes elementos obtidos numa célula com LaC, onde se pode identificar uma extensa zona, na interface com o electrólito, rica em Co e pobre em La.

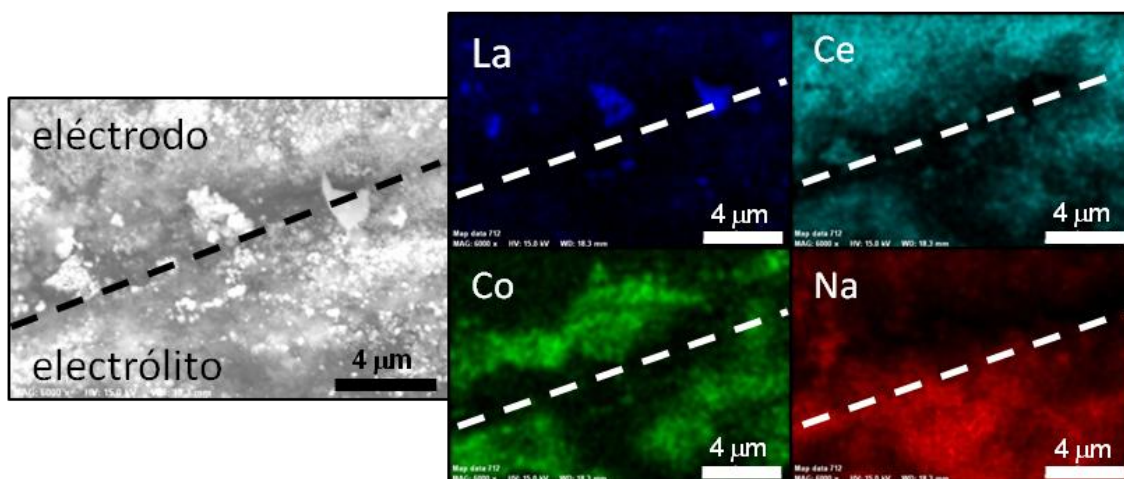


**Figura 22 - Mapas da distribuição dos elementos obtidos por EEDRX nas interfaces electrólito-eléctrodo da célula de eléctrodos de LaC60. As linhas tracejadas assinalam uma referência.**

A segregação do Co foi observada em todas as células baseadas em LaC, o que se mostra na Figura 23 para o eléctrodo LaC40CGO10. De forma menos sistemática, foram também identificadas partículas com elevada concentração de La, o que se exemplifica na Figura 24 para o eléctrodo LaC40CGO20.



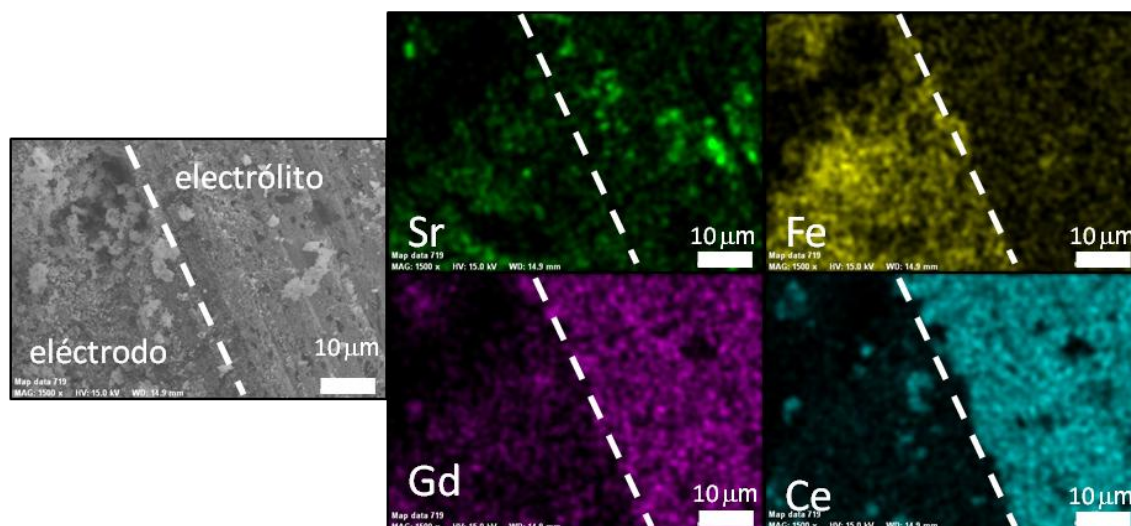
**Figura 23 - Mapas da distribuição dos elementos obtidos por EEDRX nas interfaces electrólito-eléctrodo das células de eléctrodos de LaC40CGO10. As linhas tracejadas assinalam uma referência.**



**Figura 24 - Mapas da distribuição dos elementos obtidos por EEDRX nas interfaces electrólito-eléctrodo das células de eléctrodos de LaC40CGO20. As linhas tracejadas assinalam uma referência.**

Os eléctrodos com LaSFC60, pelo contrário, apresentam uma distribuição homogénea das fases constituintes, embora alguns dos mapas elementares obtidos indiquem a presença de precipitados ricos em Sr nas regiões do electrólito na vizinhança da interface com o eléctrodo (Figura 25). Estes precipitados são muito provavelmente de SrCO<sub>3</sub>, formado durante as medidas eléctricas em CO<sub>2</sub>.





**Figura 25 - Mapas da distribuição dos elementos obtidos por EEDRX nas interfaces electrólito-eléctrodo das células de eléctrodos de LaSFC60. As linhas tracejadas assinalam uma referência.**

A aparente degradação do LaC não foi identificada nos testes de reactividade, o que pode sugerir que tenha ocorrido durante as medidas eléctricas. De facto, sabe-se que o  $\text{LaCoO}_{3-\delta}$  se decompõe em  $\text{La}_2\text{CoO}_4$  e  $\text{CoO}$  a uma pressão parcial de oxigénio de cerca de  $10^{-7}$  atm a 1000 °C. Por sua vez, estes produtos são reduzidos a  $\text{La}_2\text{O}_3$  e Co metálico a cerca de  $10^{-12}$  -  $10^{-13}$  atm de  $\text{O}_2$  à mesma temperatura.[41] Embora a temperatura máxima atingida durante as medidas eléctricas seja consideravelmente inferior a este limite (600 °C), as condições correspondentes a 1 atm de  $\text{CO}_2$  são seguramente mais redutoras e por isso suficientes para decompor o LaC. Por outro lado, sabe-se também que, a 1000 °C, a estabilidade das perovskites do tipo  $\text{LaBO}_{3-\delta}$  ( $\text{B}=\text{Co}, \text{Mn}, \text{Fe}$  e  $\text{Cr}$ ) varia com a natureza do metal de transição segundo  $\text{Co}$  ( $10^{-7}$  atm) <  $\text{Mn}$  ( $10^{-15}$  atm) <  $\text{Fe}$  ( $10^{-17}$  atm) <  $\text{Cr}$  ( $10^{-20}$  atm) [41], pelo que o limite de estabilidade em condições redutoras do LaSFC ocorre a uma  $\text{pO}_2$  previsivelmente inferior.

### 3.5. Análise comparada de eléctrodos com $\text{LaCoO}_{3-\delta}$ , $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ e ouro

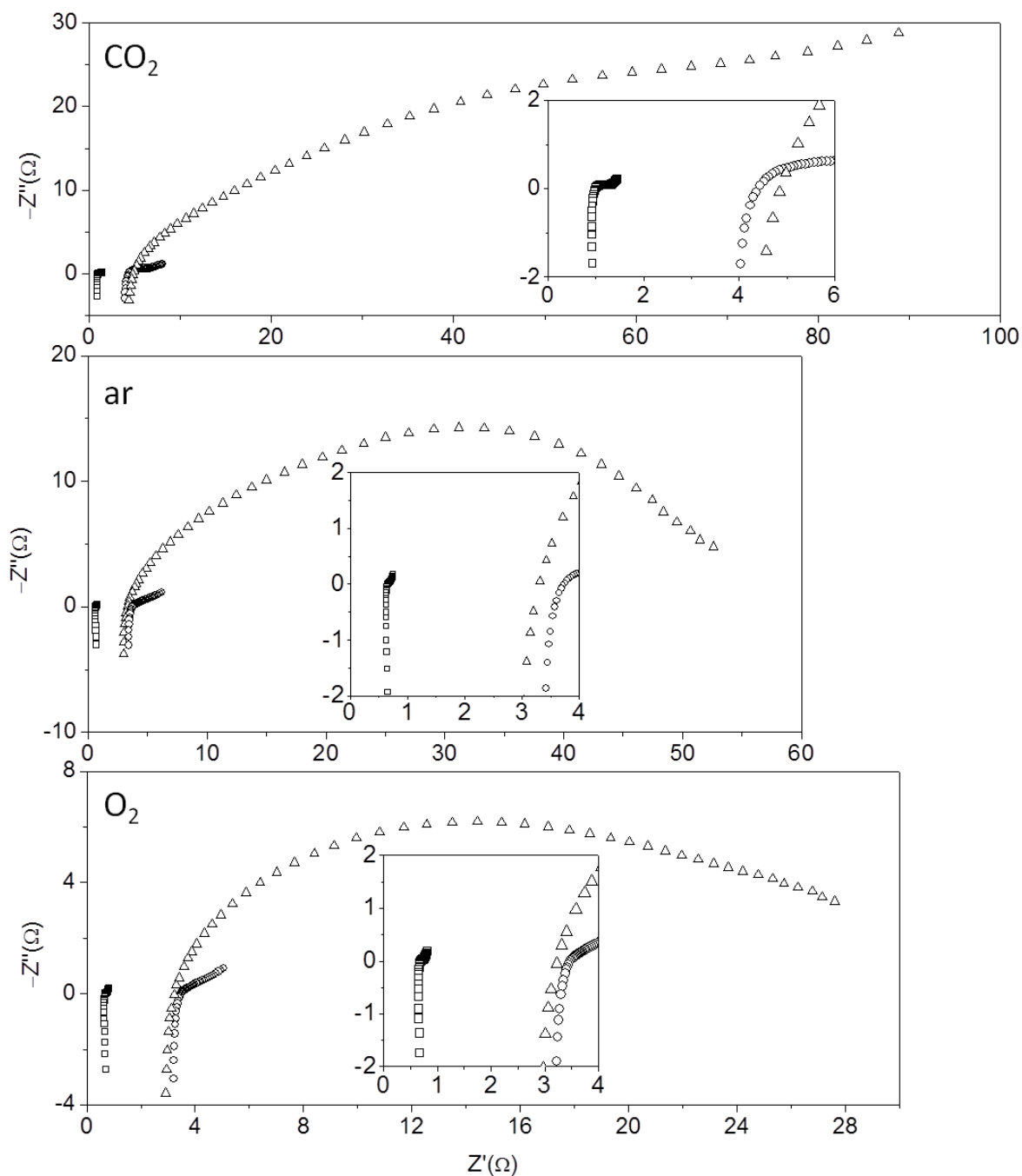
De modo a compreender melhor o desempenho das células com eléctrodos cerâmicos, estas foram comparadas com uma célula simétrica com eléctrodos de ouro (e o mesmo electrólito), produzida recorrendo aos mesmos métodos (descritos em [42]). A análise comparada do comportamento dos três eléctrodos é ilustrada com base nos espectros de impedância obtidos a uma única temperatura (580 °C) e nos eléctrodos compósitos com a maior fracção do óxido (LaC60 e LaSFC60), sendo, no entanto, o comportamento muito semelhante ao observado a outras temperaturas (superiores a 500 °C) e nos eléctrodos com diferente composição.

Antes, porém, é importante resumir algumas das características relevantes (estabilidade termoquímica e propriedades electrocatalíticas) dos três materiais. O ouro é

um excelente condutor electrónico (condutividade superior a  $10^7 \text{ Scm}^{-1}$ ) e apresenta uma elevada estabilidade em contacto com os carbonatos, tanto em condições oxidantes como redutoras. Contudo, sabe-se dos extensos estudos publicados sobre os processos de eléctrodo em PCOS, que o ouro é, entre os metais preciosos, o pior electrocatalisador.[43-46] Os dois óxidos têm condutividades electrónicas muito inferiores ao ouro (da ordem de  $1000 \text{ Scm}^{-1}$  para o LaC e  $100 \text{ Scm}^{-1}$  para o LaSFC) mas, ao contrário deste (um condutor electrónico puro), têm níveis de condução iónica de oxigénio comparáveis à do CGO.[47] Estas características, complementadas com boas propriedades electrocatalíticas para a redução do oxigénio devido à presença de íões de Co e/ou Fe com valência mista, justificam o excelente desempenho catódico destas perovskites em PCOS.[48-50].

A Figura 26 compara os espectros de impedância dos três eléctrodos obtidos sucessivamente em atmosferas de CO<sub>2</sub>, ar e O<sub>2</sub>, que correspondem aproximadamente a pressões parciais de oxigénio de  $<10^{-10}$ ,  $\sim 0,21$  e  $\sim 1$  atm (a 580 °C).

Olhando primeiro para a resistência do electrólito em CO<sub>2</sub>, verifica-se que esta é superior em cerca de 4 e 4,5 vezes relativamente ao valor da célula LaC60 para as células com LaSFC60 e Au, respectivamente. Estas diferenças podem dever-se apenas a efeitos de constrição ao transporte eléctrico na área de contacto electrólito/eléctrodo. De acordo com esta hipótese, e uma vez que as áreas dos eléctrodos são semelhantes nos três casos e que as correspondentes espessuras dos electrólitos não diferem em mais do que 15% (sendo mais espesso o electrólito com Au [42]), a variação da resistência do electrólito seria o resultado de um compromisso entre a porosidade e a condutividade do eléctrodo. Assim, o valor inferior do LaC resultaria da elevada condutividade electrónica do LaC e da menor porosidade deste eléctrodo. Apesar da superior condutividade do Au, a elevada porosidade deste eléctrodo (típica dos eléctrodos metálicos obtidos após queima de suspensões comerciais) traduz-se numa diminuição da área efectiva de contacto entre o electrólito e o eléctrodo, e assim no aumento da resistência. A inferior condutividade do LaSFC relativamente aos outros eléctrodos, combinada com a porosidade deste eléctrodo (superior à do LaC60) pode justificar a maior resistência medida nas células LaSFC60.



**Figura 26 – Comparação dos espectros de impedância obtidos a 580 °C das células simétricas de (□) LaC60, (○) LaSFC60 e (△) Au, em atmosferas de CO<sub>2</sub>, ar e O<sub>2</sub>.**

Nos três eléctrodos é evidente o decréscimo da resistência do electrólito com o aumento da pO<sub>2</sub>. Nas atmosferas de ar e O<sub>2</sub> a relação entre as células é a mesma, isto é, a resistência aumenta na sequência LaC60<Au<LaSFC60. Em CO<sub>2</sub> a sequência segundo a qual a resistência das células aumenta é LaC60<LaSFC60<Au. Este facto sugere que, para além da constrição no contacto eléctrico electrólito/eléctrodo, outros factores relacionados com a atmosfera podem condicionar a resistividade do electrólito.

Este efeito da actividade do oxigénio na condutividade dos compósitos, também observado por outros autores, é complexo e até hoje não se encontra completamente explicado, mas tem sido interpretado como o resultado da incorporação de oxigénio sob



forma iónica (por ex.: O<sup>-</sup>, O<sup>2-</sup>, O<sub>2</sub><sup>2-</sup>) nos carbonatos fundidos e o correspondente aumento da concentração de transportadores de carga no electrólito. Em atmosferas contendo CO<sub>2</sub> (ar), pode haver também lugar à formação de outras espécies iónicas por reacção com este gás, como sejam os iões carbonato ou peróximonocarbonato (CO<sub>4</sub><sup>2-</sup>).[51-53] Além disso, como as medidas foram realizadas primeiro em CO<sub>2</sub>, a elevada solubilidade deste gás nos carbonatos fundidos pode, por reacção, originar novas espécies como o ião dicarbonato (C<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>2-</sup>)[54,55] com um possível impacto negativo na condutividade. Durante as medidas posteriores em ar e oxigénio, este ião pode reagir com o O<sup>2-</sup> aumentando a concentração de CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> e assim diminuindo a resistividade.

Apesar de muitos aspectos da condução iónica nestes electrólitos permanecerem ainda por esclarecer, a informação disponível permite concluir que a redução e incorporação do oxigénio no electrólito têm um papel fundamental em qualquer dos mecanismos adiantados para explicar a diminuição da resistividade do electrólito em atmosferas ricas em oxigénio. Este processo é mediado com maior ou menor facilidade pelos eléctrodos, em função das suas propriedades electrocatalíticas e microestrutura. Neste sentido, a menor impedância de transferência de carga apresentada pelo LaC60 é um claro indicador do seu superior desempenho. Seguem-se o LaSFC60 e o Au com electrólitos de resistência muito semelhante, apesar de que este último apresenta uma impedância de eléctrodo muito superior.

De forma análoga às tendências observadas na resistência do electrólito, a impedância de transferência de carga diminui com o aumento da pO<sub>2</sub>, mantendo-se no entanto as enormes diferenças entre os três eléctrodos. Este resultado vem confirmar os estudos do comportamento catódico destes eléctrodos numa configuração de PCOS, que referem níveis de polarização muito inferiores para os materiais com elevada condução mista por electrões e iões óxido, nomeadamente as perovesquites semelhantes ao LaC e LaSFC.[43,47,49] De facto, a possibilidade dos iões oxigénio, após se terem formado à superfície do eléctrodo, poderem difundir através deste até ao electrólito alarga substancialmente a área da reacção electroquímica, o que se traduz numa redução da resistência que lhe está associada. Esta hipótese é suportada, para além da menor resistência de transferência de carga, pela crescente importância da impedância de difusão em ar e O<sub>2</sub>, uma vez que nestas condições de abundância da espécie electroactiva, são as dificuldades do eléctrodo em transportar os iões que limitam a cinética do processo global (cuja impedância, note-se, diminui com o aumento da pO<sub>2</sub>).

Neste sentido, o eléctrodo de ouro, sendo um condutor predominantemente electrónico e enquanto eléctrodo monofásico, é muito diferente dos eléctrodos cerâmicos, na medida em que a reacção está confinada aos pontos triplos entre o electrólito, o eléctrodo e a fase gasosa. A reduzida área disponível para a reacção de redução do oxigénio, combinada com o baixo desempenho electrocatalítico do ouro, pode justificar a muito superior impedância dos eléctrodos baseados neste material, que mesmo em O<sub>2</sub> é dominada pela contribuição de transferência de carga (Figura 26).

### 3.6. Comentário final

O processamento dos eléctrodos cerâmicos como compósitos com uma fracção considerável de carbonatos (pelo menos 15% em volume) torna-se absolutamente necessário para consolidar mecanicamente o eléctrodo e permitir a sua adesão ao electrólito. Contudo, as microestruturas obtidas apresentam características com um potencial impacto negativo nos processos de eléctrodo, nomeadamente a baixa porosidade (Figura 21 C e D) e também a redução dos níveis de percolação da fase cerâmica, uma vez que muitas das suas partículas ficam dispersas numa matriz de carbonatos fundidos (Figura 21, E e F). Estes dois aspectos podem também contribuir de forma decisiva para as limitações no transporte mássico evidenciadas nos espectros de impedância pela importante contribuição a baixa frequência. De facto, esta componente tende a aumentar com o aumento da fracção volúmica do carbonato no eléctrodo (Figura 14 e Figura 17). O processamento dos eléctrodos cerâmicos, cuja consolidação requer temperaturas elevadas incompatíveis com a manutenção da estabilidade mecânica do electrólito, afigura-se pois como um aspecto da maior relevância no estudo comparado deste tipo de materiais, uma vez que o seu comportamento pode ser influenciado de forma decisiva pela presença dos carbonatos. A espectroscopia de impedância, ao permitir a separação das diferentes contribuições, é uma técnica incontornável em estudos posteriores, nomeadamente em simultâneo com medidas de polarização em estado estacionário.

Evidentemente, a segregação do Co na interface dos eléctrodos de LaC e a difusão do Sr dos eléctrodos de LaSFC no electrólito podem, de algum modo, condicionar o desempenho destes eléctrodos, limitando a difusão das espécies transportadas através da célula. No entanto, o facto de serem estes os eléctrodos com melhor desempenho sugere que os eventuais efeitos da sua degradação parcial, acompanhada pela formação de fases secundárias, não se consigam sobrepor aos comportamentos marcadamente diferenciados dos três eléctrodos. Esta aparente instabilidade do LaC e do LaSFC representa uma forte e óbvia limitação destes materiais face à sua aplicação como eléctrodos no lado permeável da membrana, onde o contacto prolongado com a atmosfera de CO<sub>2</sub> pode provocar uma severa degradação do material. Uma possível forma de obviar esta dificuldade passa pela mistura de O<sub>2</sub> no CO<sub>2</sub>, o que para além de tornar a atmosfera mais oxidante e prevenir a degradação do eléctrodo, tem efeitos positivos no seu desempenho electroquímico e também na condutividade do electrólito.

## IV. Conclusão

O processo de mecanossíntese revela-se pouco expedito na síntese dos compostos LiAlO<sub>2</sub>, LiNiO<sub>2</sub> e LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Recorrendo à síntese no estado sólido é possível obter os óxidos mistos desejados, sendo esta técnica limitada pelas natureza e pureza da atmosfera de calcinação e estabilidade química dos precursores utilizados, como é o caso do Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

As técnicas de pintura revelam-se inapropriadas para deposição de materiais de eléctrodo, visto ser mais difícil manipular a espessura de camada depositada e assegurar que esta forme uma ligação estável com o electrólito. Por outro lado, a técnica de co-prensagem unidireccional revelou-se expedita, permitindo produzir células tri-camada com espessura relativamente uniforme, num período temporal curto, e sem recorrer a equipamentos sofisticados. A co-prensagem unidireccional pode ser adaptada à indústria na produção de células de eléctrodos compósitos de cerâmicos e carbonatos.

A ligação dos eléctrodos ao electrólito é conseguida através da mistura dos óxidos condutores com os carbonatos (pelo menos 15% em volume), em detrimento de uma microestrutura mais apropriada à electrocatálise das espécies gasosas. Importa encontrar o justo equilíbrio entre custo e benefício desta solução.

Os materiais que demonstraram maior estabilidade química no ambiente de operação de uma PCCC foram o LaC e o LaSFC. No entanto, em análises de EEDRX evidências de segregação e difusão foram observadas.

As impedâncias dos eléctrodos compósitos sugerem uma cinética complexa, envolvendo um processo com elevada frequência de relaxação e outro de baixa frequência, potencialmente associados a processos de transferência de carga e difusão, respectivamente.

O LaC e o LaSFC apresentaram um bom desempenho electroquímico através das medições de espectroscopia de impedância, sendo o eléctrodo à base de LaC40 o que apresentou os melhores resultados.

Comparativamente ao desempenho dos eléctrodos de ouro, os eléctrodos compósitos de LaC60 e LaSFC60 apresentam um desempenho genericamente superior (em atmosferas de ar, CO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>, para o primeiro e somente em CO<sub>2</sub> para o segundo, na gama de frequências exploradas). Todos os eléctrodos compósitos demonstraram maior condutividade em O<sub>2</sub>, e menor em CO<sub>2</sub>.

A adição de 10CGO aos eléctrodos tem consequências negativas no desempenho da célula, não tendo sido possível estabelecer uma relação entre a quantidade de 10CGO adicionada e a redução do desempenho.

## V. Propostas para desenvolvimento futuro do trabalho

Face aos resultados obtidos durante a síntese por reacção no estado sólido, a adopção de novos métodos de síntese pode ser a solução para obter fases mais puras, de modo a continuar o estudo destes materiais enquanto eléctrodos compósitos. Alguns métodos de síntese, como a síntese por combustão e sol-gel, evidenciam eficiência na obtenção de fases puras dos óxidos estudados, tornando-se opções a considerar.[56-58] Ainda que não tenha sido possível preparar por mecanossíntese os óxidos pretendidos, deve ser estudado o efeito de novas condições de moagem de alta energia, especificamente: o aumento do tempo de moagem; a renovação da atmosfera no interior das cubas para condições mais oxidantes, após um determinado tempo de moagem ou ainda usar corpos moentes sucessivamente mais pequenos de modo a reduzir mais eficazmente o tamanho de partícula. No caso da moagem de alta energia não se revelar indicada como método de síntese (seja na obtenção de fases puras ou por as condições exigidas não se adequarem aos processos industriais), a optimização dos ciclos cronotérmicos de síntese por reacção no estado sólido deve ser contemplada, explorando sinergicamente a moagem como método de activação mecânica.

Considerando a simplicidade e eficiência da técnica de co-prensagem unidireccional na produção de células simétricas, propõe-se a optimização dos parâmetros de prensagem, visando facilitar a sua adopção em escala industrial. Propõe-se ainda a utilização de outras técnicas de deposição dos eléctrodos de modo a estabelecer uma base de comparação com a prensagem, compreendendo as particularidades dos eléctrodos compósitos explorados neste trabalho.

O estudo dos eléctrodos produzidos durante este trabalho beneficiará explorando os fenómenos electroquímicos de baixas frequências (<20 Hz), recorrendo à espectroscopia de impedância, no sentido de recolher mais informação sobre a resposta de impedância de difusão. A comparação destes resultados com os recolhidos, do mesmo modo, a partir de células com eléctrodos de ouro deve prolongar-se à optimização das composições, especificamente à proporção de carbonatos e óxido, sugerindo o intervalo de 35 a 40% em óxido.

Dada a aparente tendência de segregação e difusão de alguns elementos constituintes dos eléctrodos para o electrólito, são necessários estudos de modo a compreender qual a extensão destes fenómenos e quais as implicações na longevidade das células. Sugere-se a dopagem dos óxidos com base nos conhecimentos expostos no capítulo introdutório deste trabalho.

Investigação direccionada aos efeitos da porosidade dos eléctrodos desenvolvidos deve permitir algumas respostas do seu efeito nas propriedades electrocatalíticas, recorrendo à técnica de espectroscopia de impedância. Para tal, sugere-se a preparação de composições de eléctrodo cuja microestrutura dos constituintes crie uma rede de canais, ou que estas composições incorporem compostos orgânicos que se decompõem durante a sinterização, gerando microporosidade na forma de canais.

A eficiência destes eléctrodos em células operando como membranas de separação de CO<sub>2</sub> deve ser investigada recorrendo por exemplo a técnicas de cromatografia de gases para avaliar a respectiva selectividade em termos de potencial transporte paralelo de iões carbonato e óxido.

## VI. Referências Bibliográficas

- [1] OECD (2011), OECD Factbook 2011-2012: Economic, Environmental and Social Statistics, OECD Publishing.
- [2] World Meteorological Organization, World Data Centre for Greenhouse Gases, WMO WDCGG CD-ROM No.14, parte A, Março 2008.
- [3] Olajire A. A., CO<sub>2</sub> capture and separation technologies for end-of-pipe applications - A review. *Energy*, 35 (2010) 2610-2628.
- [4] Granite E., O'Brien T., Review of novel methods for carbon dioxide separation from flue and fuel. *Fuel Processing Technology* 86 (2005) 1423-1434.
- [5] Powel E., Qiao G., Polymeric CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> gas separation membranes for the capture of carbon dioxide from power plant gases. *Journal of Membrane Science* 279 (2006) 1-49.
- [6] Winnick J., Electrochemical membrane gas separation. *Chemical Engineering Progress* 86 (1990) 41-46.
- [7] Ferreira A., Síntese e caracterização de electrólitos compósitos baseados em céria, Tese de Mestrado, Universidade de Aveiro, 2009.
- [8] Impedance Spectroscopy, Theory, Experiment, and Applications, Eds. Barsoukov E. e Macdonald J. R. John Wiley & Sons Inc., New Jersey, 2005.
- [9] Wang Y., Chen K., Mishler J., Cho S., Adroher X., A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research. *Applied Energy* 88 (2011) 981-1007.
- [10] Lana R., Xub X., Taa S., Irvine J., A fuel cell operating between room temperature and 250 °C based on a new phosphoric acid based composite electrolyte. *Journal of Power Sources* 195 (2010) 6983-6987.
- [11] Merle G., Wessling M., Nijmeijer K., Anion exchange membranes for alkaline fuel cells: A review. *Journal of Membrane Science* 377 (2011) 1-35.
- [12] Hui S., Roller J., Yick S., Zhang X., Decès-Petit C., Xie Y., Maric R., Ghosh D., A brief review of the ionic conductivity enhancement for selected oxide electrolytes. *Journal of Power Sources* 172 (2007) 493-502.
- [13] Laurencin J., Lefebvre-Joud F., Delette G., Impact of cell design and operating conditions on the performances of SOFC fuelled with methane. *Journal of Power Sources* 177 (2008) 355-368.
- [14] Fergus J., Electrolytes for solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources* 162 (2006) 30-40.
- [15] Antolini E., The stability of molten carbonate fuel cell electrodes: A review of recent improvements. *Applied Energy* 88 (2011) 4274-4293.
- [16] Dicks, A. L., Molten carbonate fuel cells. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 8 (2004) 379-383.

- [17] Takizawa K., Hagiwara A., The transformation of  $\text{LiAlO}_2$  crystal structure in molten Li/K carbonate. *Journal of Power Sources* 109 (2002) 127-135.
- [18] Wee J.-H., Song D.-J., Jun C.-S., Lim T.-H., Hong S.-A., Lim H.-C., Lee K.-Y., Evaluation of Ni-Ni<sub>3</sub>Al(5wt.%)-Al(3wt.%) as an anode electrode for molten carbonate fuel cell Part I: Creep and sintering resistance. *Journal of Alloys and Compounds* 390 (2005) 155-160.
- [19] Scaccia S., Investigation on NiO solubility in binary and ternary molten alkali metal carbonates containing additives. *Journal of Molecular Liquids* 116 (2005) 67-71.
- [20] Tanimoto K, Kojima T, Yanagida M, Nomura K, Miyazaki Y., Optimization of the electrolyte composition in a  $(\text{Li}_{0.52}\text{Na}_{0.48})_{2-2x}\text{AE}_x\text{CO}_3$  (AE = Ca and Ba) molten carbonate fuel cell. *Journal of Power Sources* 131 (2004) 256-260.
- [21] Huang B., Chen G., Li F., Yu Q., Hu K., Study of NiO cathode modified by rare earth oxide additive for MCFC by electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta* 49 (2004) 5055-5068.
- [22] Liu Z., Guo P., Zeng C., Effect of Dy on the corrosion of NiO/Ni in molten  $(\text{Li}_{0.62}, \text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$ . *Journal of Power Sources* 166 (2007) 348-353.
- [23] Mohamedi M., Hisamitsu Y., Kihara K., Kudo T., Itoh T., Uchida I., Ni–Al alloy as alternative cathode for molten carbonate fuel cells. *Journal of Alloys Compounds* 315 (2001) 224-233.
- [24] Kim S., Yoon S., Jonghee H., Jonghee H., Woo N., Hoon L., et al, A study on the chemical stability and electrode performance of modified NiO cathodes for molten carbonate fuel cells. *Electrochimica Acta* 49 (2004) 3081-3089.
- [25] Fang, B.; Chen, H., A new candidate for molten carbonate fuel cell cathodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 501 (2001) 128-131.
- [26] Hong M., Lee H., Kim M., Park E., Ha H., Kim K.,  $\text{TiO}_2$ -coated Ni powder as a new cathode material for molten carbonate fuel cells. *Journal of Power Sources* 156 (2006) 158-165.
- [27] Bloom I., Lanagan M., Krumpelt M., Smith J., The development of  $\text{LiFeO}_2$ – $\text{LiCoO}_2$ –NiO cathodes for molten carbonate fuel cells. *Journal of the Electrochemical Society* 146 (1999) 1336-1340.
- [28] Zhu B., Functional ceria-salt-composite materials for advanced ITSOFC applications. *Journal of Power Sources* 114 (2003) 1-9.
- [29] Zhu B., Liu X., Zhou P., Yang X., Zhu Z., Zhu W., Innovative solid carbonate-ceria composite electrolyte fuel cells. *Electrochemistry Communications* 3 (2001) 556-571.
- [30] Zhu W., Xia C., Ding D., Shi X., Meng G., Electrical properties of ceria-carbonate composite electrolytes. *Materials Research Bulletin* 41 (2006) 2057-2064.
- [31] Ferreira A., Saradha T., Figueiredo F., Marques F., Compositional and microstructural effects in composite electrolytes for fuel cells. *International Journal of Energy Research* 35 (2011) 1090-1099.

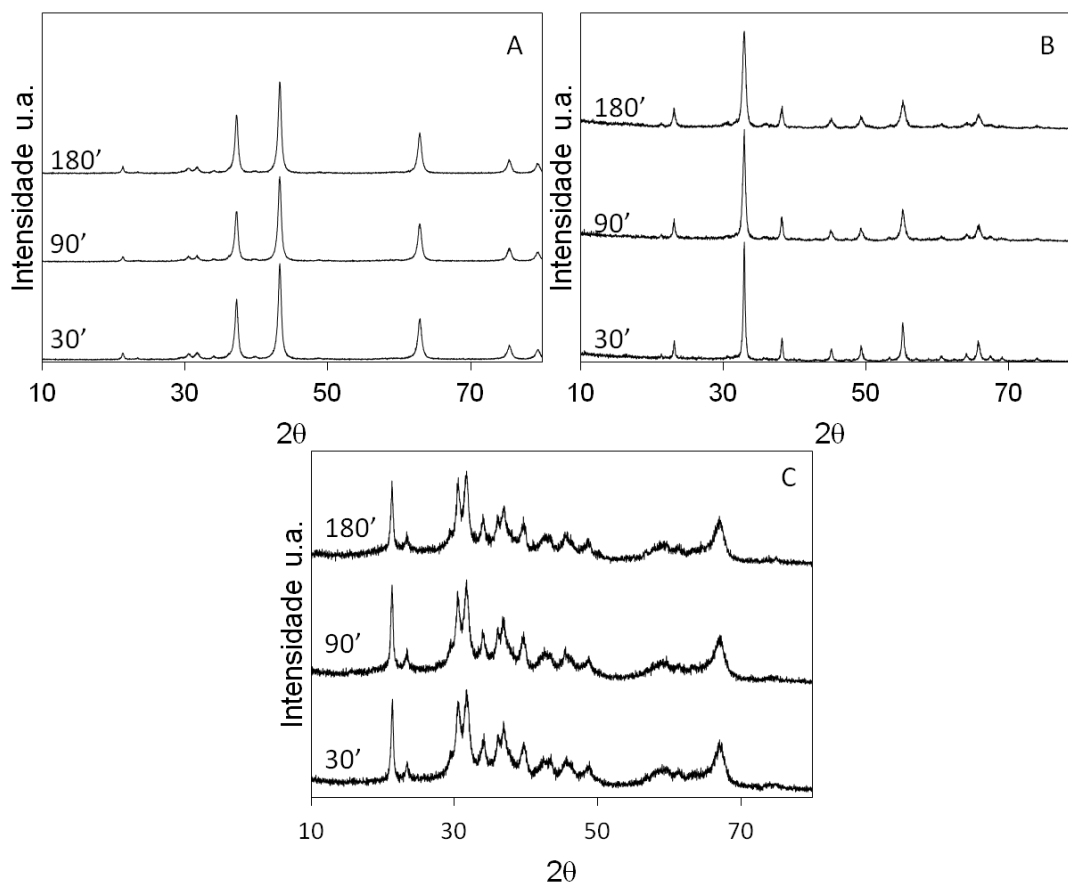
- [32] Lapa C., Figueiredo F., Souza D., Song L., Zhu B., Marques F., Synthesis and characterization of composite electrolytes based on samaria-doped ceria and Na/Li carbonates. *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 2953-2957.
- [33] Ferreira A., Soares C., Figueiredo F., Marques F., Intrinsic and extrinsic compositional effects in ceria/carbonate composite electrolytes for fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011) 3704-3711.
- [34] Li Y., Rui Z., Xia C., Anderson M., Lin Y.S., - Performance of ionic-conducting ceramic/carbonate composite material as solid oxide fuel cell electrolyte and CO<sub>2</sub> permeation membrane. *Catalysis Today*, 148 (2009) 303-309.
- [35] Lin J., Wen Z., Xu X., Gu Z., Processing and microstructure of  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> ceramics. *Ceramics International* 36 (2010) 2221-2225.
- [36] Ye S., Lv J., Gao X., Wu F., Song D., Synthesis and electrochemical properties of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel phase with nanostructure. *Electrochimica Acta*, 49 (2004) 1623-1628.
- [37] Antolini E., A Review study of the preparation Porous Lithium-doped Nickel Oxide. *Journal of the European Ceramic Society* 12 (1993) 139-145.
- [38] Takeda Y., Akagi J., Edagawa A., Inagaki M., Naka S., A preparation and polymorphic relations of sodium iron oxide (NaFeO<sub>2</sub>). *Materials Research Bulletin* 15 (1980) 1167-1172.
- [39] Needham S., Wang G., Liu H., Drozd V., Liu R., Synthesis and electrochemical performance of doped LiCoO<sub>2</sub> materials. *Journal of Power Sources* 174 (2007) 828-831.
- [40] Kim J., Lee H., Thermal and Carbothermic Decomposition of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. *Metallurgical and Materials Transactions B* 18 (2001) 17-24.
- [41] Nakamura T., Petzow G., Gaukler L.J., Stability of the Perovskite Phase LaBO<sub>3</sub> (B=V, Cr, Mn, Co, Ni) in Reducing Atmosphere I. Experimental Results. *Materials Research Bulletin* 14 (1979) 649-659.
- [42] Rondão A. Comunicação particular, 2011.
- [43] Baker R., Guindet J., Kleitz M., - Classification criteria for solid oxide fuel cell electrode materials. *Journal of the Electrochemical Society* 144 (1997) 2427-2432.
- [44] Wang D., Nowick A., Cathodic and Anodic Polarization Phenomena at Pt Electrodes with Doped CeO<sub>2</sub> as Electrolyte. I. Steady-State Overpotential. *Journal of the Electrochemical Society* 126 (1979) 1155-1165.
- [45] van Herle J., McEvoy A., Oxygen Diffusion Through Silver Cathodes for SOFC. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 339 (1994) 55-54.
- [46] van Hassel B., Boukamp B., Burgraff A., Electrode Polarization at the Au,O<sub>2</sub>(g)/Yttria Stabilized Zirconia Interface. Part II: Electrochemical Measurements and Analysis. *Solid State Ionics* 48 (1991) 155-171.
- [47] Teraoka Y., Zhang H.M., Okamoto K., Yamazoe N., Mixed Ionic-Electronic Conductivity of La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Co<sub>1-y</sub>Fe<sub>y</sub>O<sub>3</sub> Perovskite-Type Oxides. *Materials Research Bulletin* 23 (1988) 51-58.

- [48] Baker, R, Guindet, J, Kleitz, M, Classification criteria for solid oxide fuel cell electrode materials, *Journal of the Electrochemical Society* 144 (1997) 2427-2432.
- [49] Gödickemeier M., Sasaki K., Gaukler L., Riess I., Perovskite Cathodes for SOFC based on Ceria Electrolytes. *Solid State Ionics* 86 (1996) 691-701.
- [50] Adler S.B., Lane J.A., Steele B.C.H., Electrode Kinetics of Porous Mixed-Conducting Oxygen Electrodes. *Journal of the Electrochemical Society* 143 (1996) 3554-3564.
- [51] Benamira M., Ringuedé A., Hildebrandt L., Lagergren C., Vannier R.-N., Cassir M., Gadolinia-doped ceria mixed with alkali carbonates for SOFC applications: II – An electrochemical insight. *International Journal of Hydrogen Energy* (2011) 1-9
- [52] Scaccia, S., Frangini, S., Oxygen dissolution behavior in (52/48) mol%  $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$  electrolyte containing Ba and Ca additives. *Journal of Molecular Liquids* 129 (2006) 133-137.
- [53] Scaccia S., Frangini S., Effect of Ba and Ca additions on the oxygen solubility properties of a (70/30) mol%  $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$  carbonate melt. *Journal of Molecular Liquids* 146 (2009) 39-43.
- [54] Claes P., Moyaux D., Peeters D., Solubility and Solvation of Carbon Dioxide in the Molten  $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$  (43,5:31,5:25,0 mol-%) Eutectic Mixture at 973 K I. Experimental Part I. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 3 (1999) 583-588.
- [55] Peeters, D., Moyaux, D., Claes, P., Solubility and Solvation of Carbon Dioxide in the Molten  $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$  (43,5:31,5:25,0 mol-%) Eutectic Mixture at 973 K II. Theoretical Part II. *European Journal of Inorganic Chemistry* 3 (1999) 589-592.
- [56] Li F., Hu K., Li J., Zhang D., Chen G. Combustion synthesis of c-lithium aluminate by using various fuels. *Journal of Nuclear Materials* 300 (2002) 82-88.
- [57] Randhawa B., Gandotra K., Synthesis of sodium ferrite by precursor and combustion methods: A comparative study. *Ceramics International* 35 (2009) 157-161.
- [58] Li X., Xiang R., Su T., Qian Y., Synthesis and electrochemical properties of nanostructured  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  for lithium-ion batteries. *Materials Letters* 61 (2007) 3597-3600.



## VII. Anexos

### 1. Síntese de materiais de eléctrodo



**Figura 27 - Difractogramas de raios-X das misturas de precursores: (A) NiO+LC, (B) Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+LC e (C) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+LC, obtidos após 30, 90 e 180 minutos de moagem de alta energia. Fases identificadas na Figura 10.**

## 2. Impedância de eléctrodos compósitos

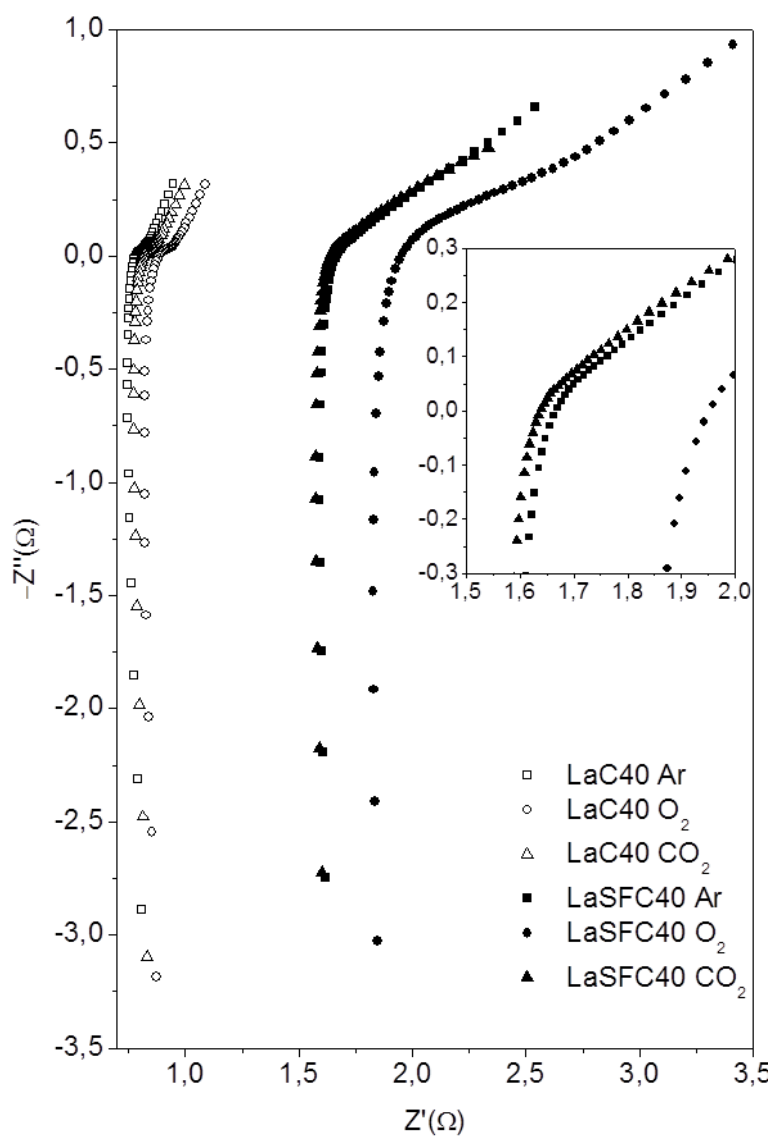


Figura 28 - Espectros de impedância, obtidos a 600 °C, a partir das células de eléctrodos de LaC40 e LaSFC40, em atmosferas de ar, O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>.

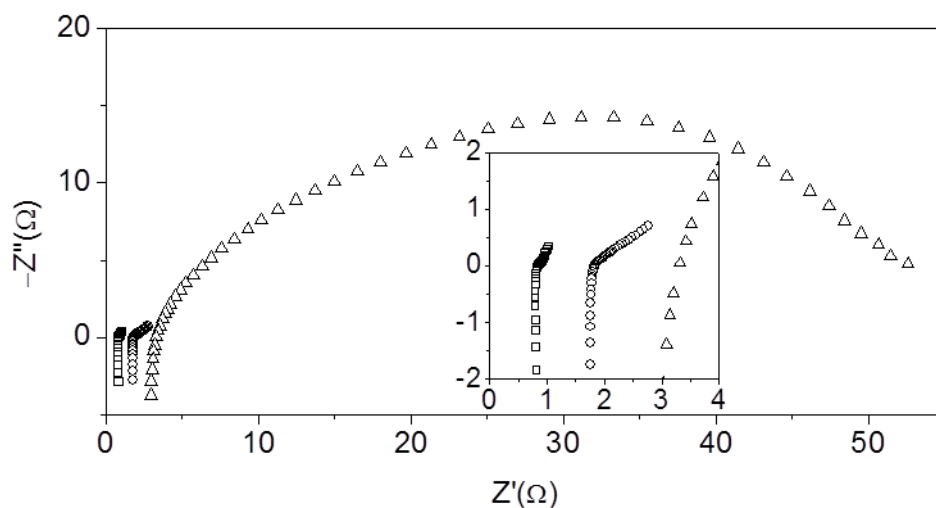


Figura 29 - Espectros de impedância das células simétricas de (□) LaC40, (○) LaSFC40 e (△) Au, à temperatura de 580 °C em ar.

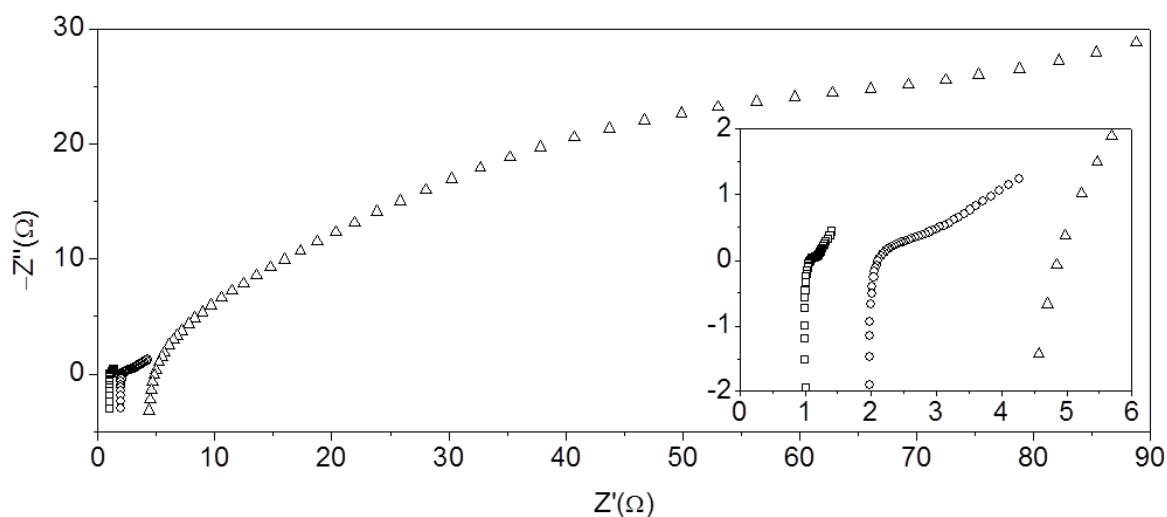


Figura 30 - Espectros de impedância das células simétricas de (□) LaC40, (○) LaSFC40 e (△) Au, à temperatura de 580 °C em CO<sub>2</sub>.

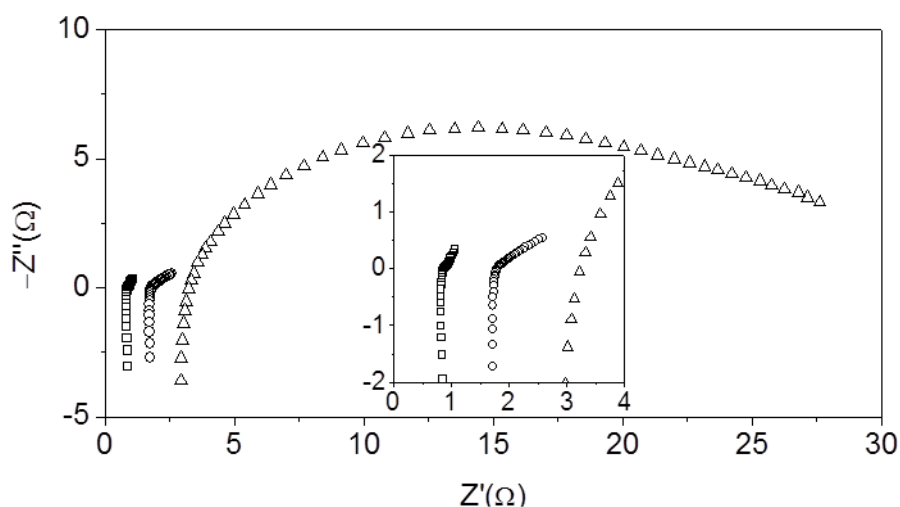


Figura 31 - Espectros de impedância das células simétricas de (□) LaC40, (○) LaSFC40 e (△) Au, à temperatura de 580 °C em O<sub>2</sub>.

### 3. Microscopia electrónica de varrimento e EEDRX

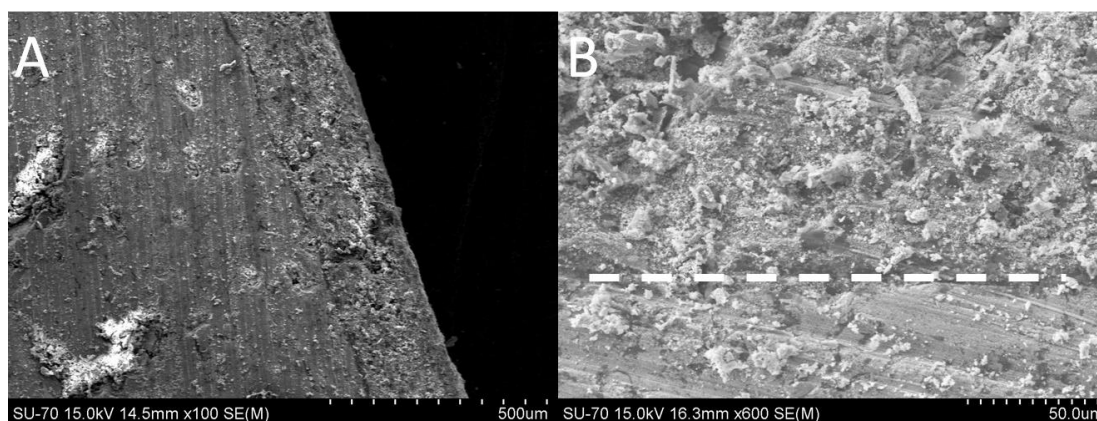


Figura 32 - Fotomicrografias da secção transversal de uma célula de LaC40. A linha tracejada em (B) identifica a interface entre o eléctrodo (cima) e o electrólito (baixo).

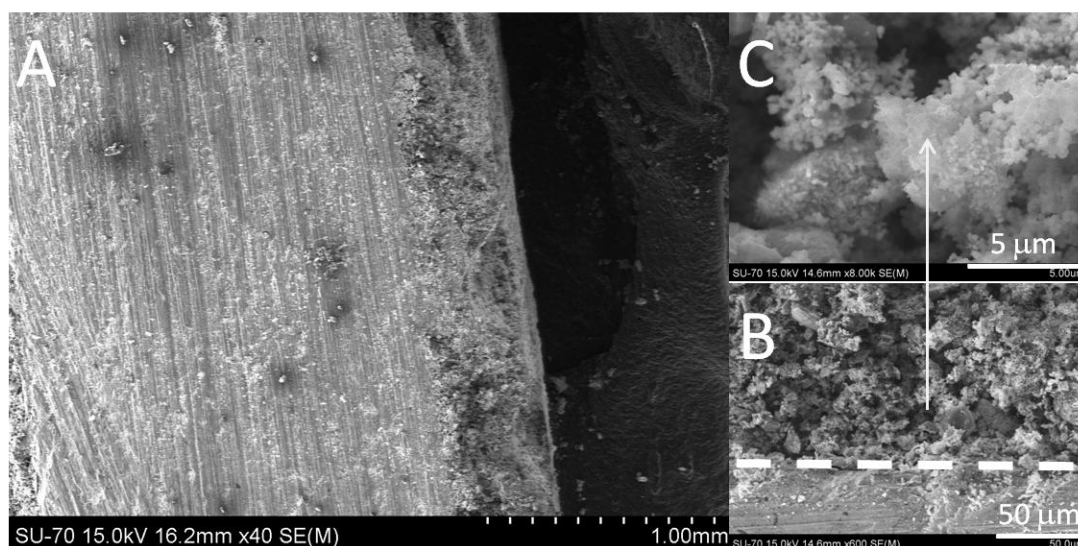


Figura 33 - Fotomicrografias da secção transversal de uma célula de LaSFC40. Na imagem (B) a interface é denotada pela linha tracejada (eléctrodo em cima).

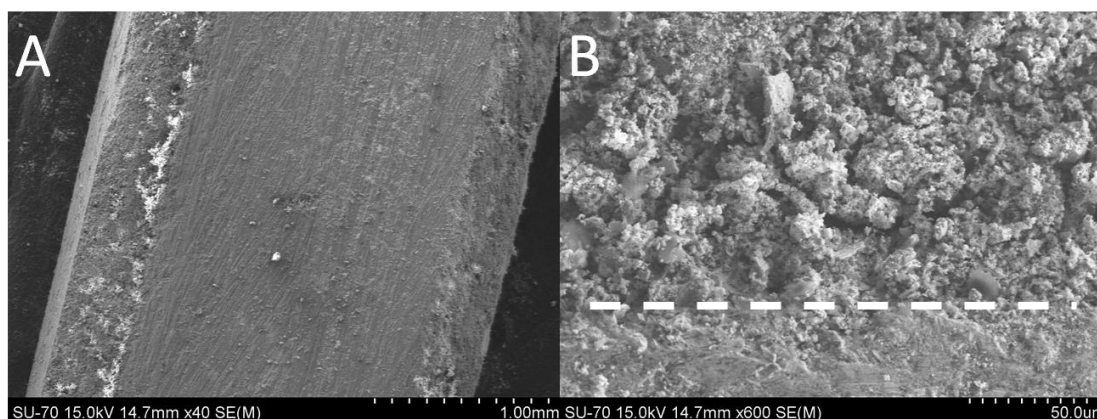
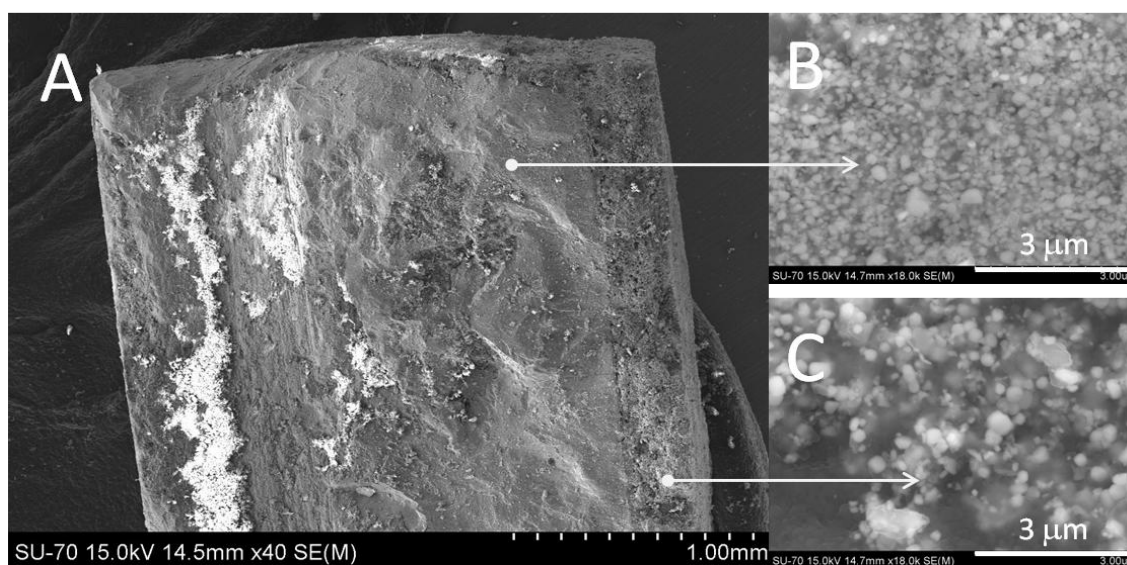


Figura 34 - Fotomicrografias da secção transversal de uma célula de LaC40CGO10. O electrólito está por baixo da linha tracejada.



**Figura 35 - Fotomicrografias da (A) secção transversal de uma célula de LaC40CGO20, mostrando-se em (B) o electrólito e em (C) o eléctrodo.**